

B. Derrida

Collège de France

Chaire de Physique Statistique 2015-2016

# Fluctuations et grandes déviations autour du Second Principe

Cours des 11, 18, 25 Janvier et des 1er, 8, 15, 22, 29 Février 2016

## Table des matières

<b>1</b>	<b>Equilibre versus non-équilibre</b>	<b>3</b>
1.1	Les systèmes à l'équilibre : . . . . .	3
1.2	Les systèmes hors d'équilibre . . . . .	3
<b>2</b>	<b>Le second principe de la thermodynamique</b>	<b>4</b>
2.1	L'entropie en thermodynamique . . . . .	4
2.2	L'inégalité de Clausius . . . . .	4
2.3	Le rendement de Carnot . . . . .	5
2.4	La formulation de Kelvin . . . . .	5
2.5	Difficulté de définir l'entropie d'un système hors d'équilibre . . . . .	6
<b>3</b>	<b>La dynamique microscopique d'un système isolé</b>	<b>7</b>
3.1	Système isolé à l'équilibre . . . . .	8
3.2	La version "coarse grained" de l'espace des phases. . . . .	9
<b>4</b>	<b>Les thermostats stochastiques</b>	<b>11</b>
4.1	Le thermostat d'Andersen (1980) . . . . .	12
4.2	Processus de Markov . . . . .	12
4.3	Bilan détaillé et réversibilité microscopique . . . . .	13
4.4	Les états stationnaires hors d'équilibre . . . . .	15
4.5	La méthode Monte Carlo . . . . .	15
4.6	La dynamique duale . . . . .	16
4.7	Bilan détaillé avec les impulsions et l'exemple de l'équation de Langevin . . . . .	17
<b>5</b>	<b>Introduction à la thermodynamique stochastique [12, 14, 15]</b>	<b>18</b>
5.1	Moyennes de la chaleur et du travail . . . . .	19
5.2	La dissipation . . . . .	19
5.3	Fluctuations de la chaleur et du travail . . . . .	20
5.4	Exemple d'un système en contact avec un ou plusieurs thermostats . . . . .	20
<b>6</b>	<b>Relations de Jarzynski et de Crooks et leurs généralisations</b>	<b>22</b>
6.1	Enoncé et contexte . . . . .	23
6.2	L'exemple de la machine de Szilard . . . . .	24
6.3	La vraie machine de Szilard et le second principe . . . . .	25
6.4	La borne de Landauer . . . . .	26
6.5	Dérivation de la formule de Jarzynski dans un cas trivial . . . . .	27
6.6	Dynamique hamiltonienne pour un système isolé et les définitions du travail . . . . .	28

6.7	L'approche stochastique pour un système en contact avec un thermostat . . . . .	30
6.8	La relation de Crooks [20] . . . . .	31
6.9	La relation de Hatano Sasa [21] . . . . .	33
6.10	Travail et information : la relation de Sagawa Ueda [22] . . . . .	34
<b>7</b>	<b>Thermostats déterministes</b>	<b>37</b>
7.1	Le thermostat de Nosé-Hoover . . . . .	38
7.2	Le thermostat gaussien [30, 25] . . . . .	38
7.3	Dynamique déterministe d'un système couplé à un très grand nombre de degrés de liberté . . . . .	42
<b>8</b>	<b>L'équation de Langevin</b>	<b>43</b>
8.1	Introduction . . . . .	43
8.2	Le mouvement brownien . . . . .	43
8.3	L'équation de Langevin suramortie et le bilan détaillé . . . . .	45
8.4	L'équation de Fokker Planck . . . . .	46
8.5	Le bruit multiplicatif et le dilemme Itô versus Stratonovich [38] . . . . .	47
8.6	Un exemple où la prescription de Stratonovich est plus naturelle . . . . .	48
8.7	Travail et chaleur pour l'équation de Langevin . . . . .	49
8.8	Un exemple où la prescription de Itô est préférable : . . . . .	50
<b>9</b>	<b>La théorie de la réponse linéaire</b>	<b>52</b>
9.1	Quelques exemples . . . . .	52
9.2	Corrélations à temps égaux . . . . .	54
9.3	Théorème de fluctuation dissipation . . . . .	56
9.4	L'exemple de l'équation de Langevin . . . . .	58
9.5	Fluctuations de courant . . . . .	59
9.6	Retour sur l'exemple 5.4 . . . . .	61
9.7	Les systèmes diffusifs . . . . .	61
9.8	Les relations de réciprocité d'Onsager [48] . . . . .	63
9.9	Violations du théorème de fluctuation dissipation et vieillissement . . . . .	64
9.10	La théorie de la réponse linéaire dans des régimes stationnaires hors d'équilibre . . . . .	66
<b>10</b>	<b>Grandes déviations</b>	<b>68</b>
10.1	Introduction . . . . .	68
10.2	Une somme de variables aléatoires indépendantes . . . . .	70
10.3	Fluctuations de densité d'un fluide . . . . .	72
10.4	La densité empirique . . . . .	76
10.5	Les grandes déviations de courant . . . . .	76
10.6	L'exemple d'un point quantique . . . . .	77
10.7	Mesure empirique d'un processus de Markov quelconque . . . . .	80
10.8	La fonction de grande déviation sous une forme variationnelle . . . . .	81
10.9	Distribution de courant d'un processus de Markov quelconque . . . . .	82
<b>11</b>	<b>Le théorème de fluctuation</b>	<b>83</b>
11.1	Le cas d'un système en contact avec deux thermostats . . . . .	83
11.2	Le théorème de fluctuation permet de retrouver et de généraliser les relations de réponse linéaire . . . . .	85
11.3	L'équation de Langevin suramortie . . . . .	86
11.4	Démonstration du théorème de fluctuation pour une dynamique stochastique . . . . .	88
11.5	Les relations d'Onsager et leur généralisation . . . . .	90

# 1 Equilibre versus non-équilibre

## 1.1 Les systèmes à l'équilibre :

Un système à l'équilibre est un système qui ne change pas au cours du temps : aucune des variables macroscopiques ne change, le système n'est traversé par aucun courant.

Les différents types de systèmes à l'équilibre que l'on considère en physique statistique sont :

1. Un système isolé (mais il n'y a pas de système totalement isolé).
2. Un système en contact avec un seul thermostat à une température  $T$  (mais pour que la température du thermostat soit réellement constante il faudrait qu'il soit infiniment grand)
3. Un système en contact avec un seul réservoir de particules au potentiel chimique  $\mu$ .

Dans chacun de ces cas on parle d'équilibre lorsqu'on a attendu suffisamment longtemps pour que le système ait oublié sa condition initiale.

La notion d'équilibre en physique statistique est une sorte d'idéalisation (un peu comme un gaz parfait est une idéalisation). Dans la réalité il n'y a pas de système strictement à l'équilibre : on n'a jamais attendu assez longtemps, le système n'est jamais totalement isolé, la taille des thermostats ou des réservoirs n'est jamais infiniment grande [1].

Cependant sur une échelle de temps suffisamment longue pour que le système ait oublié ses conditions initiales et suffisamment courte pour que les interactions avec le monde extérieur soient négligeables, on peut considérer un système à l'équilibre.

## 1.2 Les systèmes hors d'équilibre

C'est en principe tout le reste.

Les systèmes hors d'équilibre recouvrent un grand nombre de situations que l'on peut regrouper en 2 catégories :

1. D'abord un système dont on change les paramètres extérieurs au cours du temps, par exemple entre le temps  $t_0$  et le temps  $t_1$ .
  - On peut changer la température, le volume, le champ magnétique, etc.. Les propriétés du système évoluent entre  $t_0$  et  $t_1$  mais continuent d'évoluer au delà de  $t_1$  (au delà de  $t_1$  on parle de vieillissement).
  - On peut également fournir de l'énergie mécanique à l'échelle macroscopique qui est dissipée à l'échelle microscopique : par exemple on agite un milieu granulaire, ou bien on soumet un fluide à un cisaillement comme dans un écoulement de Couette. Dans le cas d'un gaz dont on contrôle le volume au moyen d'un piston, on peut fournir cette énergie mécanique en changeant la position du piston au cours du temps.
2. Les états stationnaires : on impose des contraintes indépendantes du temps ou périodiques dans le temps qui maintiennent un système dans un régime stationnaire hors d'équilibre :
  - par exemple on met en contact un système avec deux thermostats à des températures différentes ou deux réservoirs de particules à des potentiels chimiques différents. Ici encore si on attend suffisamment longtemps pour que le système oublie ses conditions initiales (mais pas trop pour que les réservoirs ne s'épuisent pas), on atteint un régime stationnaire.
  - On peut appliquer des forces constantes ou périodiques sur un système comme par exemple lorsqu'on agite un milieu granulaire en appliquant une force périodique dans le temps. L'énergie ainsi fournie par le travail des forces mécaniques est dissipée sous forme de chaleur à petite échelle.

Contrairement à l'équilibre un système hors d'équilibre peut être traversé par des courants. Dans un régime stationnaire, ses propriétés sont stationnaires mais par forcément indépendantes du temps. Par exemple on peut observer un comportement turbulent dans un fluide maintenu entre deux plaques à des températures différentes (ou simplement quand on fait bouillir de l'eau); dans ce régime stationnaire la vitesse du fluide peut dépendre du temps mais les propriétés statistiques de cette vitesse (caractérisées par ses corrélations spatio-temporelles) sont elles indépendantes du temps.

## 2 Le second principe de la thermodynamique

### 2.1 L'entropie en thermodynamique

La thermodynamique [2] est une théorie des objets macroscopiques. Une façon de formuler le second principe de la thermodynamique est de postuler pour chaque système à l'équilibre l'existence d'une fonction  $S$  qu'on appelle l'entropie.

Cette entropie a les propriétés suivantes :

- 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 l'entropie d'un système isolé augmente [3]

$$\Delta S = S_{\text{final}} - S_{\text{initial}} \geq 0 .$$

- On dit que la transformation est **réversible** quand l'entropie d'un système isolé ne change pas

$$\Delta S = 0 .$$

Au contraire si  $\Delta S > 0$  la transformation est irréversible.

- L'entropie d'un thermostat est proportionnelle à son énergie : quand le thermostat **fournit** une quantité de chaleur  $Q$ , l'entropie du thermostat diminue de

$$\Delta S = -\frac{Q}{T}$$

où  $T$  est la température du thermostat. Pour un réservoir qui fournit  $N$  particules au système, on a

$$\Delta S = \frac{\mu N}{T}$$

où  $\mu$  est le potentiel chimique du réservoir.

Ces propriétés de l'entropie permettent de retrouver les autres formulations du second principe.

### 2.2 L'inégalité de Clausius

Imaginons qu'on fasse subir des transformations à un système de façon à ce que son état final soit identique à son état initial. Par exemple supposons que dans l'état initial, le système est en équilibre avec un thermostat à la température  $T_1$ . Au cours de la transformation on le met en contact avec des thermostats à des température  $T_2, T_3 \dots$  et lors de chacun de ces contacts il reçoit

une quantité d'énergie  $Q_i$ . Finalement, on termine en le laissant en contact avec le thermostat à la température  $T_1$ . Lors de cette transformation on a

$$\Delta S_{\text{thermostats}} = - \sum_i \frac{Q_i}{T_i} \quad ; \quad \Delta S_{\text{système}} = 0$$

car l'état d'équilibre final du système est le même que son état initial. Comme l'ensemble formé par le système et les thermostats est un système isolé, on a d'après le second principe

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{système}} + \Delta S_{\text{thermostats}} = - \sum_i \frac{Q_i}{T_i} \geq 0$$

ce qui donne dans la limite continue l'inégalité de Clausius

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 .$$

Bien sûr pour respecter la conservation de l'énergie lors de cette transformation il faut extraire un travail

$$W_{\text{extrait}} = \sum_i Q_i .$$

*Remarque :*

s'il n'y a aucun travail extrait ou fourni, la conservation de l'énergie nous dit que  $Q_1 = -Q_2$ . De plus si  $T_1 > T_2$  d'après l'inégalité de Clausius on a  $Q_1 \geq 0 \geq Q_2$ . Autrement dit l'inégalité de Clausius implique que l'énergie coule de la source chaude vers la source froide.

### 2.3 Le rendement de Carnot

Si un système effectue un cycle entre deux sources de chaleur à des températures  $T_1$  et  $T_2$ , avec toujours un état final identique à l'état initial, on a d'après la relation de Clausius

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \quad \text{et} \quad W_{\text{extrait}} = Q_1 + Q_2 .$$

En éliminant  $Q_2$  on obtient

$$W_{\text{extrait}} \leq Q_1 \left( 1 - \frac{T_2}{T_1} \right) .$$

Donc si  $T_1 > T_2$  et si  $Q_1 > 0$  (cas du moteur thermique) on a un rendement  $r$  donné par

$$r = \frac{W_{\text{extrait}}}{Q_1} \leq \left( 1 - \frac{T_2}{T_1} \right)$$

qui est la borne de Carnot sur le rendement d'une machine thermique.

### 2.4 La formulation de Kelvin

"Il n'existe pas de transformation thermodynamique dont le seul effet est d'extraire du travail d'une seule source de chaleur".

Si un système est en contact avec une seule source de chaleur, (et que son état initial est identique à son état final) alors l'inégalité de Clausius nous dit  $Q \leq 0$  et donc

$$W_{\text{extrait}} = Q \leq 0 .$$

Autrement dit le travail extrait est négatif : il n'y a donc pas de mouvement perpétuel.

*Remarque :* Dans tout ce qui précède (c'est à dire dans le cadre de la thermodynamique), la seule chose que l'on sache vraiment calculer est le changement d'entropie d'un thermostat. Le calcul de l'entropie d'un système se fait toujours par

$$\Delta S_{\text{système}} = -\Delta S_{\text{thermostat}}$$

en supposant la transformation réversible.

## 2.5 Difficulté de définir l'entropie d'un système hors d'équilibre

La définition même de l'entropie d'un système hors d'équilibre, (du point de vue de la thermodynamique) présente des difficultés, même pour un système dans un régime stationnaire [4, 5, 6].

Supposons que l'on change de manière réversible (c'est à dire très lentement entre le temps 0 et le temps  $t$ ) la température d'un système. Son changement d'entropie est donné par

$$\Delta S_{\text{système}} = -\Delta S_{\text{thermostat}} = \int_0^t J(t') \beta(t') dt' \quad \text{dans la limite } t \rightarrow \infty$$

où  $J(t')dt' = \delta Q$  est le flux de chaleur du thermostat vers le système pendant le temps  $dt'$  et  $\beta(t')$  est l'inverse de la température au temps  $t'$ .

Si on essaie de généraliser cette expression pour un système dans un régime stationnaire entre deux thermostats dont on varie très lentement les températures on serait tenté d'écrire :

$$\Delta S_{\text{système}} \quad ? \simeq ? \quad \int_0^t [J_1(t') \beta_1(t') + J_2(t') \beta_2(t')] dt' \simeq \int_0^t J_1(t') [\beta_1(t') - \beta_2(t')] dt'$$

car dans le régime stationnaire  $J_2(t') \simeq -J_1(t')$  (si on suppose le changement des températures suffisamment lent pour que le système reste proche d'un régime stationnaire). On voit que les termes de droite divergent dans la limite des temps longs. Il faut donc imaginer d'autres façons de définir l'entropie d'un système pour un état stationnaire. Il y a plusieurs définitions possibles [4, 5, 6]. Certains auteurs proposent par exemple de renormaliser la création d'entropie, mais le problème est que l'entropie ainsi définie n'est plus une fonction d'état [5] comme nous le verrons un peu plus loin dans un exemple 5.4 .

*Remarque :*

les propriétés d'un système hors d'équilibre dans un régime stationnaire entretenu par deux thermostats à des températures différentes dépendent de manière cruciale de la nature des contacts avec les thermostats (exemple d'une pièce chauffée : la nature de l'isolation avec l'extérieur, la source froide, modifie l'état stationnaire). Le régime stationnaire n'est donc pas déterminé par la seule donnée des températures des thermostats. Il faut aussi spécifier les contacts.

*Remarque :*

à l'équilibre les forces thermodynamiques dérivent en général d'un potentiel thermodynamique : par exemple si on veut modifier la forme d'un récipient qui contient un gaz en procédant très lentement (c'est à dire de manière réversible), le travail des forces de pression ne dépend pas du chemin suivi pour déformer le récipient. Il dépend seulement de la forme initiale et de la forme finale du récipient. Cette propriété cesse d'être vraie pour les régimes stationnaires hors d'équilibre : le travail dépend en général du chemin suivi et donc les forces thermodynamiques ne dérivent plus d'un potentiel. C'est d'une certaine manière évident puisqu'en faisant subir à un système (en contact avec deux thermostats) des cycles de Carnot on peut en extraire autant de travail que l'on veut.

### 3 La dynamique microscopique d'un système isolé

A priori, le point de départ d'une description microscopique consiste à se donner un hamiltonien pour les variables microscopiques : par exemple pour décrire un fluide comme un ensemble d'atomes en interaction on peut se donner un hamiltonien de la forme

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i,j} U(q_i - q_j) + \sum_i V(q_i)$$

où les  $p_i$  et  $q_i$  sont les impulsions et les positions des particules (en général des vecteurs),  $U$  représente les interactions entre les particules et  $V$  un potentiel extérieur (par exemple l'interaction des particules avec les murs du récipient qui contient le fluide).

Dans cette description, fournir du travail revient à modifier l'hamiltonien  $\mathcal{H}$  au cours du temps par exemple en donnant une dépendance temporelle au potentiel  $V(q, t)$ . Décrire les échanges de chaleur est un peu plus compliqué : il faut se donner une représentation des thermostats et de la façon dont le système interagit avec eux. Comme on le verra, on utilise presque toujours une représentation simplifiée des thermostats.

La connaissance de l'hamiltonien détermine les équations d'évolution du système

$$\dot{q}_i = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \quad ; \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i}$$

qui sont une façon d'écrire les équations de Newton

$$m \frac{d^2 q_i}{dt^2} = - \sum_j \frac{dU(q_i - q_j)}{dq_i} - \frac{dV(q_i)}{dq_i} .$$

L'état microscopique  $(p, q)$  du système est un point de l'espace des phases, un espace de  $6N$  dimensions et décrire son évolution revient à intégrer ces  $6N$  équations non-linéaires couplées. Cela est évidemment en général impossible à faire analytiquement. Même numériquement, il est impossible d'intégrer ces équations au delà de quelques centaines de particules.

A partir de la dynamique hamiltonienne il est facile de déduire **le théorème de Liouville** qui dit que : si on se donne une densité de points  $\rho(p, q, t)$  dans l'espace des phases ( $p \equiv \{p_i\}$ ,  $q \equiv \{q_i\}$ ), cette densité reste constante le long d'une trajectoire.

En effet on a évidemment pour tout élément de volume dans l'espace des phases

$$\rho(p', q', t + dt) dp' dq' = \rho(p, q, t) dp dq$$

où

$$q'_i = q_i + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} dt \quad , \quad p'_i = p_i - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} dt$$

et comme, dans le changement de variables  $dp'dq' = \mathcal{J}dpdq$ , le Jacobien  $\mathcal{J} = 1$  on vérifie bien le théorème de Liouville :

$$\rho(p', q', t + dt) = \rho(p, q, t) .$$

Deux conséquences importantes du théorème de Liouville sont que :

1. Si la densité  $\rho(p, q, t)$  est non nulle dans une région de volume  $\omega$  de l'espace des phases, à tout temps  $t'$  (ultérieur) la densité  $\rho(p, q, t')$  est toujours non nulle dans une région dont la forme évolue au cours du temps mais dont le volume est égal à  $\omega$ . Donc la mesure  $\rho(p, q, t)$  ne diffuse pas et ne s'étale pas dans l'espace des phases.
2. Si on définit l'entropie  $\tilde{S}(t)$  par

$$\tilde{S}(t) = -k \int \rho(p, q, t) \log \rho(p, q, t) dpdq$$

cette entropie n'évolue pas au cours du temps pour une dynamique hamiltonienne. Pour obtenir une entropie qui augmente avec le temps, il faudra adopter une version "coarse grained" de cette expression.

### 3.1 Système isolé à l'équilibre

Le progrès majeur dû à Boltzmann est de remplacer la position du système (au bout d'un temps long c'est à dire lorsque que le système a "oublié" ses conditions initiales) par un point tiré au hasard de l'espace des phases. Comme l'énergie d'un système isolé est conservée, le point est choisi de manière uniforme sur la surface d'énergie. (Si d'autres variables macroscopiques que l'énergie sont fixées, le point est choisi de manière uniforme sur la surface de l'espace des phases où ces variables macroscopiques sont constantes).

On sait d'après le théorème de Liouville ( $\rho(p', q', t + dt) = \rho(p, q, t)$ ) que la mesure uniforme sur la surface d'énergie constante est bien une mesure invariante de la dynamique hamiltonienne. Mais rien ne garantit qu'il n'y ait pas d'autres mesures invariantes localisées dans certaines régions de l'espace des phases.

Une mesure uniforme sur un espace de volume  $\Omega$  (ou dans le cas d'un espace des phases discret de  $\Omega$  configurations), signifie que

$$\rho(p, q) = \frac{1}{\Omega}$$

et la définition  $\tilde{S}(t) = -k \int \rho(p, q, t) \log \rho(p, q, t) dpdq$  conduit à la célèbre formule attribuée à Boltzmann

$$\tilde{S} = k \log \Omega .$$

Pour justifier l'approche de Boltzmann on peut avancer principalement 3 arguments

— L'ergodicité :

un système est ergodique quand pour presque toutes les conditions initiales, la trajectoire est dense dans l'espace des phases et la moyenne temporelle sur une trajectoire est égale à une moyenne sur l'espace des phases. Pour un choix quelconque des interactions  $U(q - q')$  entre les particules il est en général très difficile de prouver l'ergodicité. Cela a été fait pour des sphères dures par Sinai (1970) et par Simanyi (1997) mais pour la plupart des potentiels d'interaction on ne sait pas le faire.

On sait par contre que les systèmes intégrables ne sont pas ergodiques (chaîne d'oscillateurs harmoniques, gaz parfait, chaîne de Toda) et même certains systèmes non intégrables comme le montrent les simulations de la chaîne de Fermi Pasta Ulam Tsingou (1953). (par exemple il est évident que si on mélange deux gaz parfaits à des températures  $T_1$  et  $T_2$ , faute de collisions, la distribution des vitesses n'évolue pas et reste la somme de deux distributions de Maxwell à ces deux températures.)

Mais l'ergodicité n'est pas réellement la raison qui justifie l'approche de Boltzmann : en effet lors d'une mesure, le système n'a le temps de visiter qu'une toute petite fraction du volume de l'espace des phases.

— Le chaos :

la dynamique est en général chaotique, c'est à dire que des conditions initiales très proches ont tendance à s'éloigner exponentiellement vite. Ce qui fait qu'une densité initiale non nulle concentrée dans un volume  $\omega$  autour d'un point de l'espace des phases reste constante dans une région dont la forme a tendance à se déformer en une sorte de spaghetti très long et très fin (de volume total  $\omega$ ) qui finit par devenir dense dans l'espace des phases. Mais même si la dynamique est chaotique, le temps d'une mesure est en général beaucoup trop court pour que le système visite une fraction notable de l'espace des phases.

— Un espace de très haute dimension et des fonctions presque partout constantes :

la véritable justification de l'approche de Boltzmann est que l'espace des phases est un espace de très haute dimension et que les fonctions (les variables macroscopiques) qui intéressent les physiciens y sont presque partout constantes (par exemple, pour un récipient constitué de deux compartiments de même volume, presque toutes les points de l'espace des phases ont une fraction très proche de 1/2 de particules dans chacun des compartiments). Comme presque tous les points de l'espace des phases ont des propriétés macroscopiques identiques, on obtient le même résultat lorsqu'on suit la véritable trajectoire du système dans l'espace des phases ou lorsqu'on choisit un point tiré au hasard.

### 3.2 La version "coarse grained" de l'espace des phases.

Pour obtenir à partir d'une description microscopique une entropie qui augmente au cours du temps, il faut adopter une définition "coarse grained" de l'espace des phases : on suppose que l'espace des phases est découpé en petites cellules (voir [7] pour une façon précise de la définition de cette partition en cellules)

$$i = (p, q)$$

et l'on adopte un point de vue "myope" où la seule information dont on dispose est la probabilité  $P_i(t)$  de trouver le système dans la case  $i$  au temps  $t$ . On peut alors définir l'entropie comme

$$S = - \sum_i P_i(t) \log P_i(t)$$

Si l'on suit la trajectoire dans l'espace des phases d'un système qui évolue selon la dynamique hamiltonienne, on observe une suite de cellules visitées au cours du temps (et de temps de résidence dans ces cellules) qui en général n'a rien de périodique : quand une même trajectoire revisite une cellule qu'elle a déjà visitée dans le passé elle ne repasse pas forcément par le même point de cette cellule. Si la dynamique est chaotique deux points initialement dans la même cellule ont tendance à s'éloigner exponentiellement vite au cours du temps, ce qui fait qu'assez rapidement ces deux points occupent des cellules différentes.

Une façon simple de décrire ces sauts aléatoires d'une cellule à l'autre est de remplacer la dynamique par un processus de Markov défini par la probabilité

$$W_{i,j} dt \equiv W_{i \leftarrow j} dt$$

de voir le système sauter de la case  $j$  à la case  $i$  pendant l'intervalle de temps  $dt$  infinitésimal. En général cette description markovienne n'est qu'une approximation de la dynamique. L'approximation consiste à ne retenir comme seule information sur le système la case de l'espace des phases dans lequel il se trouve. Pour certains systèmes suffisamment chaotiques, on peut montrer cependant que cette approximation est une description fidèle [7].

A part le caractère chaotique de la dynamique qui aboutit à des suites apparemment aléatoires de cellules visitées, on peut aussi avancer l'argument qu'un système n'est jamais totalement isolé du reste de l'univers et que des interactions même très faibles avec le monde extérieur vont induire un caractère aléatoire de la dynamique.

Une fois donnés les taux de saut  $W_{i,j}$  on peut écrire l'évolution de la probabilité  $P_i(t)$  de trouver le système dans la cellule  $i$  à l'instant  $t$

$$P_i(t + dt) = P_i(t) + dt \sum_j W_{i,j} P_j(t) - W_{j,i} P_i(t)$$

qui peut s'écrire sous la forme de l'équation maîtresse

$$\frac{dP_i(t)}{dt} = \sum_j W_{i,j} P_j(t) - W_{j,i} P_i(t) .$$

La matrice de Markov (c'est à dire la matrice des taux de saut  $W_{i,j}$  que l'on choisit comme approximation de la dynamique hamiltonienne) a en général certaines propriétés : il faut que, comme pour le théorème de Liouville, la mesure uniforme (où tous les  $P_i$  sont égaux) soit une mesure stationnaire. On veut également que le caractère invariant par renversement du temps de la dynamique hamiltonienne soit préservé.

Un des choix le plus simples pour les  $W_{i,j}$  est ce qu'on peut appeler le **bilan détaillé micro-canique** où la matrice de Markov est simplement symétrique

$$W_{i,j} = W_{j,i} .$$

L'équation maîtresse devient alors une équation de diffusion

$$\frac{dP_i(t)}{dt} = \sum_j W_{i,j} [P_j(t) - P_i(t)]$$

et l'évolution de l'entropie est donnée par

$$\begin{aligned} \frac{dS}{dt} &= -k \sum [1 + \log P_i(t)] \frac{dP_i(t)}{dt} = -k \sum \log P_i(t) \frac{dP_i(t)}{dt} \\ &= -k \sum_{i,j} W_{i,j} [P_j(t) - P_i(t)] \log P_i(t) = \frac{k}{2} \sum_{i,j} W_{i,j} [P_j(t) - P_i(t)] \log \frac{P_j(t)}{P_i(t)} \geq 0 \end{aligned}$$

où on a utilisé le fait que les probabilités  $P_i(t)$  sont normalisées ( $\sum_i P_i(t) = 1$ ), que la matrice  $W$  est symétrique et que pour toute paire de nombres positifs  $X, Y$  on a

$$(X - Y) \log \frac{X}{Y} \geq 0 .$$

On voit donc que, pour une matrice de Markov symétrique, l'entropie augmente (le raisonnement qu'on vient de faire est très semblable à celui qui aboutit à la dérivation du théorème H de Boltzmann).

Pour un nombre de cellules fini, on voit que quand l'entropie atteint sa valeur limite aux temps longs, on a

$$P_i(\infty) = P_j(\infty) \quad \text{si} \quad W_{j,i} \neq 0$$

et donc on atteint la mesure uniforme si la matrice  $W$  permet d'atteindre toutes les cellules, c'est à dire si  $\forall i, j, \exists k : \text{tel que } (W^k)_{i,j} \neq 0$ .

*Remarque :*

lorsqu'on renverse le sens du temps, la position  $q$  dans l'espace des phases est inchangée tandis que l'impulsion  $p$  change de signe. Aussi si on associe à une cellule  $i$  une cellule  $i^*$  obtenue en renversant le sens du temps

$$i = (p, q) \quad \Leftrightarrow \quad i^* = (-p, q)$$

le bilan détaillé microcanonique doit alors s'écrire

$$W_{i,j} = W_{j^*,i^*} \quad .$$

Pour cette matrice de Markov, la densité uniforme est toujours stationnaire. Le raisonnement fait précédemment dans le cas d'une matrice de Markov symétrique pour montrer que l'entropie est une fonction monotone du temps peut se généraliser pour un processus de Markov quelconque [8]. En effet, il est facile de montrer que si deux mesures  $\{P_i(t)\}$  et  $\{Q_i(t)\}$  évoluent selon la même équation maîtresse, leur entropie relative définie par

$$S = -k \sum_i P_i(t) \log \left( \frac{P_i(t)}{Q_i(t)} \right)$$

est une fonction croissante du temps : en effet en utilisant la conservation des probabilités ( $\frac{d}{dt} \sum_i P_i(t) = 0$ ) on a

$$\begin{aligned} \frac{dS}{dt} &= -k \sum_i \left[ \log \left( \frac{P_i(t)}{Q_i(t)} \right) \frac{dP_i(t)}{dt} - \frac{P_i(t)}{Q_i(t)} \frac{dQ_i(t)}{dt} \right] \\ &= -k \sum_{i,j} \left[ \left( W_{i,j} P_j(t) - W_{j,i} P_i(t) \right) \log \left( \frac{P_i(t)}{Q_i(t)} \right) - \frac{P_i(t)}{Q_i(t)} \left( W_{i,j} Q_j(t) - W_{j,i} Q_i(t) \right) \right] \\ &= -k \sum_{i,j} W_{i,j} P_j(t) \left[ \log \left( \frac{P_i(t) Q_j(t)}{Q_i(t) P_j(t)} \right) - \frac{P_i(t) Q_j(t)}{Q_i(t) P_j(t)} + 1 \right] \geq 0 \end{aligned}$$

car  $\log X - X + 1 \leq 0$ .

En choisissant la mesure uniforme (stationnaire),  $Q_i(t) = 1$ , on en déduit que  $S$  est une fonction croissante du temps.

## 4 Les thermostats stochastiques

Pour un système en contact avec un thermostat, on voudrait trouver une façon d'introduire une représentation des interactions avec le thermostat de manière à ce que la probabilité  $P_t(\mathcal{C})$  de

trouver le système dans une configuration  $\mathcal{C}$  converge vers l'équilibre de Boltzmann

$$P_t(\mathcal{C}) \rightarrow P_{\text{eq}}(\mathcal{C}) \equiv \frac{1}{Z} e^{-\frac{E(\mathcal{C})}{kT}}$$

où  $Z = \sum_{\mathcal{C}} e^{-\frac{E(\mathcal{C})}{kT}}$  est la fonction de partition.

Nous allons voir qu'on peut utiliser soit des thermostats stochastiques soit des thermostats déterministes [9, 10]. Dans la suite de ce cours c'est surtout des thermostats stochastiques qui seront utilisés.

#### 4.1 Le thermostat d'Andersen (1980)

On imagine un fluide dont l'hamiltonien est donné par :

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i,j} U(q_i - q_j) + \sum_i V(q_i) .$$

Pour modéliser l'interaction avec un thermostat qui peut éventuellement agir sur tout le système ou simplement sur une partie du système, on imagine que pendant tout intervalle de temps infinitésimal  $dt$ , chaque particule qui se trouve dans la région d'interaction avec le thermostat a une probabilité  $dt$  d'actualiser son impulsion avec le règle suivante :

quand une impulsion est actualisée, elle est remplacée par une impulsion tirée au hasard selon une distribution de Maxwell à la température du thermostat

$$\frac{1}{(2\pi mkT)^{d/2}} \exp \left[ -\frac{p^2}{2mkT} \right] .$$

En dehors de ces actualisations, le système évolue selon la dynamique hamiltonienne.

*Remarque :*

Il est évidemment facile d'adapter cette procédure au cas d'un système en contact avec plusieurs thermostats à des températures différentes. Il suffit de définir pour chaque thermostat la région d'espace dans laquelle il agit et d'actualiser les impulsions dans chacune de ces régions avec une loi maxwellienne à la température du thermostat correspondant.

Le thermostat d'Andersen est un exemple simple de dynamique stochastique. Les exemples les plus utilisés de dynamique stochastiques sont les processus de Markov et la dynamique de Langevin.

#### 4.2 Processus de Markov

Si on adopte une dynamique Markovienne, il suffit de se donner la matrice  $W(\mathcal{C}', \mathcal{C})$  qui nous dit que la probabilité de sauter de la configuration  $\mathcal{C}$  vers la configuration  $\mathcal{C}'$  pendant le temps  $dt$  est  $W(\mathcal{C}', \mathcal{C})dt$ . La probabilité  $P_t(\mathcal{C})$  de trouver le système dans la configuration  $\mathcal{C}$  évolue comme précédemment selon l'équation maîtresse

$$\frac{dP_t(\mathcal{C})}{dt} = \sum_{\mathcal{C}'} W(\mathcal{C}, \mathcal{C}')P_t(\mathcal{C}') - W(\mathcal{C}', \mathcal{C})P_t(\mathcal{C})$$

et comme dans le cas du système isolé se pose alors la question du choix de la matrice de Markov. On veut que l'équilibre de Boltzmann soit stationnaire c'est à dire que pour toute configuration  $\mathcal{C}$

$$\sum_{\mathcal{C}'} W(\mathcal{C}, \mathcal{C}')P_{\text{eq}}(\mathcal{C}') - W(\mathcal{C}', \mathcal{C})P_{\text{eq}}(\mathcal{C}) = 0 .$$

S'il y a  $\Omega$  configurations  $\mathcal{C}$ , on veut donc que la matrice  $W$  qui contient  $\Omega(\Omega - 1)$  paramètres indépendants satisfasse  $\Omega$  contraintes. Il y a évidemment un très grand nombre de choix possibles de matrices de Markov qui satisfont ces contraintes.

On veut aussi que le système s'équilibre c'est à dire que

$$P_t(\mathcal{C}) \rightarrow P_{\text{eq}}(\mathcal{C}) .$$

Pour cela il suffit que la matrice de Markov satisfasse les conditions du théorème de Perron Frobenius ( $\forall \mathcal{C}, \mathcal{C}', \exists k : \text{tel que } (W^k)_{\mathcal{C}, \mathcal{C}'} \neq 0$ ) qui exprime simplement que l'espace des phases est connecté et donc qu'il existe un chemin permettant d'aller de toute configuration à toute autre configuration [11].

*Remarque :*

on considère souvent aussi une dynamique de Markov discrète dans le temps où la matrice  $M(\mathcal{C}, \mathcal{C}')$  définit la probabilité de sauter de  $\mathcal{C}'$  en  $\mathcal{C}$  en un pas de temps. La probabilité de rester dans la même configuration est alors

$$M(\mathcal{C}, \mathcal{C}) = 1 - \sum_{\mathcal{C}'} M(\mathcal{C}', \mathcal{C})$$

et l'équation maîtresse devient

$$P_{t+\Delta t}(\mathcal{C}) = \sum_{\mathcal{C}'} M(\mathcal{C}, \mathcal{C}') P_t(\mathcal{C}') .$$

La seule différence avec la dynamique en temps continu est que la condition du théorème de Perron Frobenius est légèrement modifiée. Elle devient ( $\forall \mathcal{C}, \mathcal{C}', \exists k_0 : \text{tel que } \forall k > k_0 \text{ que } (W^k)_{\mathcal{C}, \mathcal{C}'} \neq 0$ ) pour éviter les oscillations).

On peut noter que le cas continu peut être vu comme un cas particulier de la dynamique discrète pour  $\Delta t$  petit

$$M(\mathcal{C}', \mathcal{C}) = W(\mathcal{C}', \mathcal{C}) \Delta t + \left( 1 - \Delta t \sum_{\mathcal{C}''} W(\mathcal{C}'', \mathcal{C}) \right) \delta_{\mathcal{C}', \mathcal{C}} .$$

### 4.3 Bilan détaillé et réversibilité microscopique

Le plus souvent on impose à la matrice de Markov de satisfaire la condition de **bilan détaillé** qui dit que  $\forall \mathcal{C}, \mathcal{C}'$  la matrice  $W(\mathcal{C}, \mathcal{C}')$  dans le cas d'un temps continu doit vérifier

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

(Dans le cas d'un temps discret la condition de bilan détaillé s'écrit  $M(\mathcal{C}, \mathcal{C}') P_{\text{eq}}(\mathcal{C}') = M(\mathcal{C}', \mathcal{C}) P_{\text{eq}}(\mathcal{C}') .$ )

Cette condition de bilan détaillé impose beaucoup plus de contraintes ( $\Omega(\Omega - 1)/2$  contraintes) sur les matrices  $W$  ou  $M$  mais comme il y a deux fois plus d'éléments de matrice que de contraintes, il y a encore un très grand choix de matrices possibles.

La raison principale d'une matrice de Markov qui satisfait le bilan détaillé est la **microréversibilité**. Dans le cas d'un processus de Markov discret, la microréversibilité signifie que la probabilité d'observer n'importe quelle trajectoire est égale à la probabilité d'observer la trajectoire obtenue en parcourant les configurations en sens inverse

$$\text{Prob}(\text{Traj}) = \text{Prob}(\text{Traj}^*)$$

où

$$\text{Traj} = (\mathcal{C}_1, \mathcal{C}_2 \cdots \mathcal{C}_t) \quad \text{et} \quad \text{Traj}^* = (\mathcal{C}_t, \cdots \mathcal{C}_2, \mathcal{C}_1) .$$

Il est facile de voir que cette symétrie découle du bilan détaillé. En effet (en choisissant  $\Delta t = 1$  pour alléger les notations)

$$\text{Prob}(\text{Traj}) = M(\mathcal{C}_t, \mathcal{C}_{t-1}) \cdots M(\mathcal{C}_3, \mathcal{C}_2) M(\mathcal{C}_2, \mathcal{C}_1) P_{\text{eq}}(\mathcal{C}_1)$$

et en utilisant le bilan détaillé on voit facilement que

$$\begin{aligned} \text{Prob}(\text{Traj}) &= M(\mathcal{C}_t, \mathcal{C}_{t-1}) \cdots M(\mathcal{C}_3, \mathcal{C}_2) M(\mathcal{C}_2, \mathcal{C}_1) P_{\text{eq}}(\mathcal{C}_1) \\ &= M(\mathcal{C}_t, \mathcal{C}_{t-1}) \cdots M(\mathcal{C}_3, \mathcal{C}_2) P_{\text{eq}}(\mathcal{C}_2) M(\mathcal{C}_1, \mathcal{C}_2) \\ &= M(\mathcal{C}_t, \mathcal{C}_{t-1}) \cdots P_{\text{eq}}(\mathcal{C}_3) M(\mathcal{C}_2, \mathcal{C}_3) M(\mathcal{C}_1, \mathcal{C}_2) \\ &= \vdots \\ &= P_{\text{eq}}(\mathcal{C}_t) M(\mathcal{C}_{t-1}, \mathcal{C}_t) \cdots M(\mathcal{C}_2, \mathcal{C}_3) M(\mathcal{C}_1, \mathcal{C}_2) \\ &= \text{Prob}(\text{Traj}^*) . \end{aligned}$$

On peut réécrire le bilan détaillé sous la forme

$$\frac{W(\mathcal{C}, \mathcal{C}')}{W(\mathcal{C}', \mathcal{C})} = \exp \left[ -\frac{E(\mathcal{C})}{kT} + \frac{E(\mathcal{C}')}{kT} \right] .$$

Quand le système saute de la configuration  $\mathcal{C}$  à la configuration  $\mathcal{C}'$ , le thermostat lui fournit une quantité de chaleur  $Q$

$$Q = E(\mathcal{C}') - E(\mathcal{C}) = kT \log \frac{W(\mathcal{C}, \mathcal{C}')}{W(\mathcal{C}', \mathcal{C})}$$

et donc l'entropie du thermostat varie de

$$\Delta S_{\text{thermostat}}(\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}') = -\frac{Q}{T} = k \log \frac{W(\mathcal{C}', \mathcal{C})}{W(\mathcal{C}, \mathcal{C}')} .$$

*Remarque :*

On peut utiliser cette formule

$$\Delta S_{\text{thermostat}}(\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}') = k \log \frac{W(\mathcal{C}', \mathcal{C})}{W(\mathcal{C}, \mathcal{C}')}$$

de manière plus générale pour un processus de Markov quelconque [12] (qui ne vérifie pas forcément une relation de bilan détaillé) pour définir la variation d'entropie du thermostat quand le système saute de la configuration  $\mathcal{C}$  à la configuration  $\mathcal{C}'$ .

Dans le cas particulier d'une dynamique qui satisfait le bilan détaillé, cette variation peut s'écrire sous la forme d'une différence

$$\Delta S_{\text{thermostat}}(\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}') = A(\mathcal{C}') - A(\mathcal{C})$$

et donc que pour tout cycle de configurations  $\{\mathcal{C}_1, \dots, \mathcal{C}_n\}$

$$\Delta S_{\text{thermostat}}(\mathcal{C}_1 \rightarrow \mathcal{C}_2) + \Delta S_{\text{thermostat}}(\mathcal{C}_2 \rightarrow \mathcal{C}_3) + \dots + \Delta S_{\text{thermostat}}(\mathcal{C}_n \rightarrow \mathcal{C}_1) = 0$$

quand la dynamique vérifie le bilan détaillé. Lorsque la matrice de Markov ne vérifie pas le bilan détaillé, comme dans les situations hors d'équilibre, cette somme n'est en général pas nulle au moins pour certains cycles de configurations.

#### 4.4 Les états stationnaires hors d'équilibre

Comme on l'a vu avec l'exemple des thermostats d'Andersen, on peut facilement modéliser un système en contact avec plusieurs thermostats à des températures différentes : une particule située dans une région où elle interagit avec un thermostat à la température  $T_i$  est actualisée avec une matrice de transition  $W^{(i)}$  qui satisfait le bilan détaillé à la température  $T_i$ .

$$W^{(i)}(\mathcal{C}, \mathcal{C}') \exp\left[-\frac{E(\mathcal{C}')}{kT_i}\right] = W^{(i)}(\mathcal{C}', \mathcal{C}) \exp\left[-\frac{E(\mathcal{C})}{kT_i}\right].$$

L'action parallèle de plusieurs thermostats fait que la matrice de transition  $W$  est la somme des matrices de transition de chacun des réservoirs

$$W(\mathcal{C}', \mathcal{C}) = W^{(1)}(\mathcal{C}', \mathcal{C}) + W^{(2)}(\mathcal{C}', \mathcal{C}) + \dots$$

Dans le cas de plusieurs réservoirs à des températures différentes, on a toujours

$$P_t(\mathcal{C}) \rightarrow P_{\text{NESS}}(\mathcal{C})$$

où  $P_{\text{NESS}}(\mathcal{C})$  est la mesure stationnaire (NESS  $\equiv$  non equilibrium steady state) qui vérifie les équations de bilan global

$$\sum_{\mathcal{C}'} W(\mathcal{C}, \mathcal{C}') P_{\text{NESS}}(\mathcal{C}') = \sum_{\mathcal{C}'} W(\mathcal{C}', \mathcal{C}) P_{\text{NESS}}(\mathcal{C})$$

mais ne vérifie pas de bilan détaillé.

Lorsque le système saute d'une configuration  $\mathcal{C}$  à une configuration  $\mathcal{C}'$  en échangeant de l'énergie avec le thermostat  $i$  le changement d'entropie du thermostat est donné par

$$\Delta S_{\text{thermostat}}^{(i)}(\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}') = k \log \frac{W^{(i)}(\mathcal{C}', \mathcal{C})}{W^{(i)}(\mathcal{C}, \mathcal{C}')}.$$

Une des difficultés dans l'étude des systèmes hors d'équilibre est qu'on ne dispose pas d'une expression explicite de  $P_{\text{NESS}}(\mathcal{C})$  et qu'en général  $P_{\text{NESS}}(\mathcal{C})$  dépend non seulement des températures des thermostats mais aussi de la nature des contacts.

$$P_{\text{NESS}}(\mathcal{C}) = ?$$

#### 4.5 La méthode Monte Carlo

Des dynamiques satisfaisant le bilan détaillé sont très souvent utilisées dans les simulations Monte Carlo pour échantillonner des systèmes à l'équilibre [13].

Prenons l'exemple d'un modèle d'Ising dans sa version gaz sur réseau : on considère un réseau régulier (par exemple un réseau carré). A chaque site  $i$  du réseau, on associe une variable binaire

$n_i = 0$  ou  $1$  qui indique si le site  $i$  est occupé par une particule ou s'il est vide. Une configuration  $\mathcal{C}$  est alors spécifiée par la donnée des variables d'occupation  $n_i$  pour chaque site  $i$

$$\mathcal{C} = \{n_1, n_2, \dots\}.$$

On se donne l'énergie des configurations

$$E(\mathcal{C}) = \sum_{i,j} U_{i,j} n_i n_j + V_i n_i$$

où le potentiel  $U_{i,j}$  d'interaction entre particules dépend de la distance entre les sites  $i$  et  $j$  et  $V_i$  est un potentiel extérieur.

La dynamique Monte Carlo, dans la version Metropolis, consiste à construire une suite de configurations  $\mathcal{C}_1, \mathcal{C}_2, \dots, \mathcal{C}_t, \dots$  par le processus de Markov suivant :

si le système se trouve dans la configuration  $\mathcal{C}_t$ , on choisit une paire de sites voisins  $i, j$  au hasard et on échange les nombres d'occupation de ces deux sites ( $n_i, n_j \rightarrow n_j, n_i$ ). On fabrique ainsi une nouvelle configuration  $\mathcal{C}^*$  à partir de  $\mathcal{C}_t$  ( $\mathcal{C}^* = \mathcal{C}_t$  si les deux sites étaient tous les deux vides ou tous les deux occupés ; par contre si un seul des deux sites est occupé cela revient à déplacer la particule d'un site à l'autre site). On tire ensuite un nombre aléatoire  $z$  uniformément distribué entre  $0$  et  $1$  et on construit

$$\mathcal{C}_{t+1} = \begin{cases} \mathcal{C}^* & \text{si } z \leq e^{[E(\mathcal{C}_t) - E(\mathcal{C}^*)]/kT} \\ \mathcal{C}_t & \text{si } z > e^{[E(\mathcal{C}_t) - E(\mathcal{C}^*)]/kT} \end{cases}$$

(évidemment avec cette règle on a toujours  $\mathcal{C}_{t+1} = \mathcal{C}^*$  lorsque  $E(\mathcal{C}_t) \geq E(\mathcal{C}^*)$ ). Il est facile de vérifier que la dynamique ainsi construite (la dynamique de Metropolis) vérifie le bilan détaillé. Comme par ailleurs toutes les configurations sont reliées entre elles (en renversant un spin à la fois on peut aller de n'importe quelle configuration à n'importe quelle autre), on est dans les conditions du théorème de Perron Frobenius. Donc pour les temps longs, quelle que soit la configuration initiale, les configurations  $\mathcal{C}_t$  sont distribuées selon  $P_{\text{eq}}(\mathcal{C})$ .

La suite  $\mathcal{C}_1, \mathcal{C}_2, \dots$  ainsi construite permet d'échantillonner les configurations distribuées selon les poids de Boltzmann. Par exemple si on veut estimer la moyenne  $\langle F \rangle$  d'une observable  $F(\mathcal{C})$  définie par

$$\langle F \rangle = \frac{\sum_{\mathcal{C}} F(\mathcal{C}) e^{-E(\mathcal{C})/kT}}{\sum_{\mathcal{C}} e^{-E(\mathcal{C})/kT}}$$

il suffit de construire une suite assez longue

$$\langle F \rangle \simeq \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{t=1}^{\mathcal{N}} F(\mathcal{C}_t)$$

et l'erreur décroît comme  $\mathcal{N}^{-1/2}$ . (Comme ce n'est que dans la limite des temps longs que  $P_t(\mathcal{C}) \rightarrow P_{\text{eq}}(\mathcal{C})$ , on élimine souvent les premières configurations de l'échantillonnage pour améliorer la convergence).

## 4.6 La dynamique duale

A tout processus de Markov  $M$  (ici prenons le cas du temps discret) on peut associer un processus de Markov dual  $M^+$  par la formule suivante

$$M^+(\mathcal{C}', \mathcal{C}) = M(\mathcal{C}, \mathcal{C}') \frac{P_{\text{NESS}}(\mathcal{C}')}{\sum_{\mathcal{C}''} M(\mathcal{C}, \mathcal{C}'') P_{\text{NESS}}(\mathcal{C}'')} = M(\mathcal{C}, \mathcal{C}') \frac{P_{\text{NESS}}(\mathcal{C}')}{P_{\text{NESS}}(\mathcal{C})}.$$

Ce processus de Markov dual permet de remonter le temps : dans le régime stationnaire sachant que le système se trouve en  $\mathcal{C}$  à l'instant  $t$ , la probabilité qu'il ait été en  $\mathcal{C}'$  à l'instant  $t - \Delta t$  est donnée par  $M^+(\mathcal{C}', \mathcal{C})$ .

A l'équilibre (c'est à dire quand la dynamique vérifie le bilan détaillé), on a

$$M^+(\mathcal{C}', \mathcal{C}) = M(\mathcal{C}', \mathcal{C})$$

et donc la dynamique vers le passé et vers le futur sont identiques. Autrement dit la trajectoire empruntée (ou plutôt la statistique des trajectoires empruntées) pour créer une fluctuation est identique à celle qui décrit la relaxation de cette fluctuation.

Pour un système hors d'équilibre on a en général

$$M^+(\mathcal{C}', \mathcal{C}) \neq M(\mathcal{C}', \mathcal{C})$$

et donc la façon dont une fluctuation est créée diffère de la façon dont elle relaxe.

#### 4.7 Bilan détaillé avec les impulsions et l'exemple de l'équation de Langevin

Les impulsions sont des quantités impaires par renversement du temps. On peut associer à chaque configuration  $\mathcal{C} = (p, q)$  une configuration  $\mathcal{C}^* = (-p, q)$  obtenue en renversant le signe des vitesses. Le bilan détaillé prend alors la forme

$$W(\mathcal{C}' \leftarrow \mathcal{C})e^{-E(\mathcal{C})/kT} = W(\mathcal{C}^* \leftarrow \mathcal{C}'^*)e^{-E(\mathcal{C}'^*)/kT} .$$

Un exemple en est l'équation de Langevin sur laquelle nous reviendrons plus loin (section 8). Dans le cas d'une particule dans un potentiel unidimensionnel  $U(q)$  elle s'écrit

$$m \frac{d^2 q}{dt^2} = -\frac{dU(q)}{dq} - \gamma \frac{dq}{dt} + \eta(t)$$

où dans le membre de droite le premier terme est la force qui dérive du potentiel  $U(q)$  et les deux derniers termes représentent l'interaction avec un thermostat :  $\eta(t)$  est un bruit blanc gaussien qui vérifie

$$\langle \eta(t) \rangle = 0 \quad ; \quad \langle \eta(t)\eta(t') \rangle = \Gamma \delta(t - t') .$$

Si on discrétise le temps on a pour  $\Delta t$  petit

$$q' = q + \frac{p}{m} \Delta t$$

$$p' = p - \frac{dU(q)}{dq} \Delta t - \gamma \frac{p}{m} \Delta t + B$$

où  $B$  est un nombre aléatoire gaussien tel que

$$\langle B \rangle = 0 \quad ; \quad \langle B^2 \rangle = \Gamma \Delta t .$$

On voit donc que pour  $\Delta t$  petit

$$W\left((p', q') \leftarrow (p, q)\right) \simeq \delta\left(q' - q - \frac{p}{m} \Delta t\right) \frac{1}{\sqrt{2\pi\Gamma\Delta t}} \exp\left[-\frac{(p' - p + \frac{dU(q)}{dq} \Delta t + \frac{\gamma p}{m} \Delta t)^2}{2\Gamma\Delta t}\right]$$

De même

$$W\left((-p, q) \leftarrow (-p', q')\right) \simeq \delta\left(q - q' + \frac{p'}{m}\Delta t\right) \frac{1}{\sqrt{2\pi\Gamma\Delta t}} \exp\left[-\frac{(p' - p + \frac{dU(q')}{dq}\Delta t - \frac{\gamma p'}{m}\Delta t)^2}{2\Gamma\Delta t}\right]$$

En faisant le rapport on obtient en utilisant que  $q' - q \simeq \frac{p}{m}\Delta t \simeq \frac{p'}{m}\Delta t$ ,  $p' - p = O(\sqrt{t})$ , et que  $\Delta t \ll 1$

$$\begin{aligned} \frac{W\left((p', q') \leftarrow (p, q)\right)}{W\left((-p, q) \leftarrow (-p', q')\right)} & \exp\left[\frac{\gamma}{\Gamma}\left(\frac{p^2 - p'^2}{m} - \frac{(p + p')}{m}\frac{dU}{dq}\Delta t\right) + o(\Delta t)\right] \\ & = \exp\left[\frac{2\gamma}{\Gamma}(E(p, q) - E(-p', q')) + o(\Delta t)\right] \end{aligned}$$

où on a utilisé l'expression de l'énergie

$$E(p, q) = \frac{p^2}{2m} + U(q) .$$

On voit donc que la dynamique de Langevin satisfait bien le bilan détaillé à la température  $T$  si les deux paramètres qui caractérisent la force de Langevin, la variance  $\Gamma$  du bruit  $\eta(t)$  et le coefficient de frottement  $\gamma$  sont reliés par :

$$\Gamma = 2kT\gamma .$$

## 5 Introduction à la thermodynamique stochastique [12, 14, 15]

On a vu dans plusieurs exemples comme celui d'un fluide

$$E_t(\mathcal{C}) = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i,j} U(q_i - q_j) + \sum_i V(q_i, t)$$

ou du modèle d'Ising

$$E_t(\mathcal{C}) = \sum_{i,j} U_{i,j} n_i n_j + V_i(t) n_i$$

que l'énergie d'une configuration  $E_t(\mathcal{C})$  peut en général dépendre du temps (si par exemple on bouge la position d'un piston ce qui revient à changer le potentiel  $V$  au cours du temps).

On peut également changer la température du thermostat ou des thermostats au cours du temps. Il en résulte dans le cas d'une dynamique markovienne que les taux de transition se mettent à dépendre du temps.

Donc une matrice de Markov  $W_t$  qui dépend du temps peut représenter à la fois l'interaction avec un thermostat dont la température varie au cours du temps et les forces extérieures dépendant du temps que l'on applique au système dont l'énergie  $E_t(\mathcal{C})$  se met ainsi à dépendre aussi du temps. Dans le cas particulier où, à chaque instant, il n'y a de contact qu'avec un seul thermostat (dont la température  $T_t$  peut varier au cours du temps  $t$ ), la matrice de Markov satisfait un bilan détaillé instantané :

$$W_t(\mathcal{C}', \mathcal{C}) \exp[-\beta_t E_t(\mathcal{C})] = W_t(\mathcal{C}, \mathcal{C}') \exp[-\beta_t E_t(\mathcal{C}')]$$

où  $\beta_t = (kT_t)^{-1}$  est l'inverse de la température du thermostat au temps  $t$ .

## 5.1 Moyennes de la chaleur et du travail

Une fois qu'on s'est donné la matrice de transition  $W_t$  la probabilité  $P_t(\mathcal{C})$  évolue selon l'équation maîtresse habituelle

$$\frac{dP_t(\mathcal{C})}{dt} = \sum_{\mathcal{C}'} W_t(\mathcal{C}, \mathcal{C}') P_t(\mathcal{C}') - W_t(\mathcal{C}', \mathcal{C}) P_t(\mathcal{C}) .$$

Comme chaque saut d'une configuration à une autre représente l'interaction avec le thermostat, la moyenne de la quantité de chaleur  $\delta Q$  fournie par le thermostat pendant l'intervalle de temps  $t, t + dt$  est donnée par

$$\langle \delta Q \rangle = \sum_{\mathcal{C}', \mathcal{C}} [E_t(\mathcal{C}') - E_t(\mathcal{C})] W_t(\mathcal{C}', \mathcal{C}) dt P_t(\mathcal{C})$$

qui exprime que si le système est dans la configuration  $\mathcal{C}$ , qu'il saute de  $\mathcal{C}$  vers  $\mathcal{C}'$ , il reçoit du thermostat une énergie  $[E_t(\mathcal{C}') - E_t(\mathcal{C})]$ .

En réarrangeant la somme sur  $\mathcal{C}$  et  $\mathcal{C}'$  puis en utilisant l'équation maîtresse on arrive à

$$\begin{aligned} \langle \delta Q \rangle &= \sum_{\mathcal{C}', \mathcal{C}} E_t(\mathcal{C}) [W_t(\mathcal{C}, \mathcal{C}') P_t(\mathcal{C}') - W_t(\mathcal{C}', \mathcal{C}) P_t(\mathcal{C})] dt \\ &= \sum_{\mathcal{C}} E_t(\mathcal{C}) \frac{dP_t(\mathcal{C})}{dt} dt . \end{aligned}$$

On sait par ailleurs que l'énergie moyenne du système est donnée par

$$\langle E_t \rangle = \sum_{\mathcal{C}} E_t(\mathcal{C}) P_t(\mathcal{C})$$

On en déduit que le travail moyen fourni au système pendant le temps  $t$  est donné par

$$\langle \delta W_{\text{fourni}} \rangle = \delta E_t - \langle \delta Q \rangle = \sum_{\mathcal{C}} \frac{dE_t(\mathcal{C})}{dt} P_t(\mathcal{C}) dt .$$

On voit donc que, dans le cadre d'une dynamique de Markov, la dépendance temporelle des énergies  $E_t(\mathcal{C})$  au cours du temps contribue au travail tandis que les changements d'énergie lors des sauts contribuent à la chaleur.

## 5.2 La dissipation

On peut écrire l'augmentation d'entropie du thermostat pendant l'intervalle de temps  $(t, t + dt)$  en utilisant la relation de bilan détaillé

$$\begin{aligned} \langle \delta S_{\text{thermostat}} \rangle &= -\frac{\langle \delta Q \rangle}{T_t} = \sum_{\mathcal{C}', \mathcal{C}} \beta_t [E_t(\mathcal{C}') - E_t(\mathcal{C})] W_t(\mathcal{C}', \mathcal{C}) dt P_t(\mathcal{C}) \\ &= -k \sum_{\mathcal{C}', \mathcal{C}} \log \left( \frac{W_t(\mathcal{C}, \mathcal{C}')}{W_t(\mathcal{C}', \mathcal{C})} \right) W_t(\mathcal{C}', \mathcal{C}) dt P_t(\mathcal{C}) \end{aligned}$$

Par ailleurs à partir de la définition de l'entropie moyenne du système  $\langle S_{\text{système}} \rangle = -k \sum_{\mathcal{C}} P_t(\mathcal{C}) \log P_t(\mathcal{C})$ , on a

$$\begin{aligned} \langle \delta S_{\text{système}} \rangle &= -k \sum_{\mathcal{C}} \frac{dP_t(\mathcal{C})}{dt} dt \log P_t(\mathcal{C}) \\ &= -k \sum_{\mathcal{C}', \mathcal{C}} [W_t(\mathcal{C}, \mathcal{C}') dt P_t(\mathcal{C}') - W_t(\mathcal{C}', \mathcal{C}) dt P_t(\mathcal{C})] \log P_t(\mathcal{C}) \\ &= k \sum_{\mathcal{C}', \mathcal{C}} \log \left( \frac{P_t(\mathcal{C})}{P_t(\mathcal{C}')} \right) W_t(\mathcal{C}', \mathcal{C}) dt P_t(\mathcal{C}) . \end{aligned}$$

En regroupant et en symétrisant ces deux expressions on obtient

$$\begin{aligned} \langle \delta S_{\text{total}} \rangle &= \langle \delta S_{\text{thermostat}} \rangle + \langle \delta S_{\text{système}} \rangle \\ &= k \sum_{\mathcal{C}', \mathcal{C}} \log \left( \frac{W_t(\mathcal{C}', \mathcal{C}) P_t(\mathcal{C})}{W_t(\mathcal{C}, \mathcal{C}') P_t(\mathcal{C}')} \right) W_t(\mathcal{C}', \mathcal{C}) P_t(\mathcal{C}) dt \\ &= \frac{k}{2} \sum_{\mathcal{C}', \mathcal{C}} \log \left( \frac{W_t(\mathcal{C}', \mathcal{C}) P_t(\mathcal{C})}{W_t(\mathcal{C}, \mathcal{C}') P_t(\mathcal{C}')} \right) [W_t(\mathcal{C}', \mathcal{C}) P_t(\mathcal{C}) - W_t(\mathcal{C}, \mathcal{C}') P_t(\mathcal{C}')] dt \geq 0 \end{aligned}$$

qui est manifestement positif (car  $(X - Y) \log(X/Y) \geq 0$ ). La moyenne de l'entropie totale de l'ensemble isolé (thermostat + système) augmente donc bien au cours du temps comme le prévoit le second principe.

*Remarque :*

Comme nous le verrons dans le cadre de la thermodynamique stochastique, on peut associer à chaque configuration  $\mathcal{C}$  une entropie  $-k \log P_t(\mathcal{C})$ . L'expression  $\langle S_{\text{système}} \rangle = -k \sum_{\mathcal{C}} P_t(\mathcal{C}) \log P_t(\mathcal{C})$  apparaît alors comme une moyenne sur toutes les configurations de cette entropie.

### 5.3 Fluctuations de la chaleur et du travail

On peut en fait définir la chaleur échangée et le travail fourni pour chaque réalisation du processus. Imaginons que le système se trouve dans une configuration  $\mathcal{C}_1$  du temps  $t_0$  au temps  $t_1$ , qu'il saute au temps  $t_1$  de la configuration  $\mathcal{C}_1$  à la configuration  $\mathcal{C}_2$ , puis qu'il saute de la configuration  $\mathcal{C}_2$  à la configuration  $\mathcal{C}_3$  au temps  $t_2$  et ainsi de suite. Pour cette trajectoire on aura pour la chaleur et le travail fourni

$$\begin{aligned} Q_{\text{fourni}} &= \sum_i [E_{t_i}(\mathcal{C}_{i+1}) - E_{t_i}(\mathcal{C}_i)] \\ W_{\text{fourni}} &= \sum_i [E_{t_i}(\mathcal{C}_i) - E_{t_{i-1}}(\mathcal{C}_i)] . \end{aligned}$$

On peut ainsi s'intéresser aux fluctuations du travail et de la chaleur échangés lors du processus. Les lois statistiques de ces fluctuations obéissent certaines relations comme la relation de Jarzynski ou le théorème de fluctuation qui seront discutés dans la suite du cours (voir les sections 6 et 11).

### 5.4 Exemple d'un système en contact avec un ou plusieurs thermostats

Considérons, comme exemple, une chaîne de  $L$  sites (ou plus généralement un graphe quelconque). Sur cette chaîne (ou sur ce graphe) des particules diffusent sans interagir entre elles : si

une particule se trouve en un site, elle a une probabilité  $dt$  de sauter vers chacun de ses sites voisins pendant le temps infinitésimal  $dt$ . Chacune de ces particules peut être vue comme une excitation d'énergie (un quantum d'énergie).

— *Contact avec un seul thermostat dont la température varie au cours du temps*

On imagine qu'un site particulier du graphe est en contact avec un thermostat dont la température dépend du temps. Quand une particule se trouve sur ce site particulier elle a, (en plus de la possibilité de sauter vers chacun de ses sites voisins) une probabilité  $dt$  de sortir en étant absorbée par le thermostat. De plus le thermostat injecte des particules sur ce site particulier avec un taux  $\alpha(t)$  (c'est ce qu'on appelle un processus de Poisson d'intensité  $\alpha(t)$ ). La condition de bilan détaillé instantané s'écrit alors

$$\alpha(t) = e^{-\beta(t)}$$

où  $\beta(t)$  est l'inverse de la température du thermostat (pour alléger la notation on prend ici  $k = 1$  pour la constante de Boltzmann).

La seule chose qui importe pour les échanges de chaleur est le temps passé  $\tau$  par une particule dans le système avant de ressortir. Si une particule est injectée au temps  $t$  on définit la densité  $r(\tau)d\tau$  comme la probabilité que la particule ressorte dans l'intervalle de temps  $(t + \tau, t + \tau + d\tau)$ . Maintenant supposons que l'on varie la température du thermostat au cours du temps en partant d'une valeur  $\beta(-\infty)$  pour aller à  $\beta(+\infty)$ . Ce changement de température n'est pas forcément lent. En faisant le bilan des énergies cédées et reçues par le thermostat on voit que (en notant que chaque particule qui rentre finit par ressortir au bout d'un temps  $\tau$ )

$$\begin{aligned} \langle \Delta S_{\text{thermostat}} \rangle &= \int_0^\infty r(\tau) d\tau \int_{-\infty}^\infty [\beta(t + \tau) - \beta(t)] \alpha(t) dt \\ &= \int_0^\infty r(\tau) d\tau \int_{-\infty}^\infty [\beta(t + \tau) - \beta(t)] e^{-\beta(t)} dt \end{aligned}$$

Si la variation de température est très lente on a

$$\beta(t + \tau) - \beta(t) \simeq \beta'(t) \tau$$

et donc

$$\langle \Delta S_{\text{thermostat}} \rangle = \int_0^\infty r(\tau) \tau d\tau \int_{-\infty}^\infty \beta'(t) e^{-\beta(t)} dt = \left[ e^{-\beta(-\infty)} - e^{-\beta(+\infty)} \right] \int_0^\infty r(\tau) \tau d\tau .$$

On voit que si la transformation est très lente (c'est à dire réversible), la variation d'entropie ne dépend que l'état initial et l'état final : l'entropie est une fonction d'état !

Si le changement de température est un peu plus rapide, le terme suivant donne  $\beta(t + \tau) - \beta(t) - \beta'(t)\tau \simeq \beta''(t) \tau^2/2$  et la contribution supplémentaire à  $\langle \Delta S_{\text{thermostat}} \rangle$

$$\int_0^\infty r(\tau) \frac{\tau^2}{2} d\tau \int_{-\infty}^\infty \beta''(t) e^{-\beta(t)} dt = \int_0^\infty r(\tau) \frac{\tau^2}{2} d\tau \int_{-\infty}^\infty \beta'(t)^2 e^{-\beta(t)} dt$$

qui n'est plus une dérivée totale. C'est le terme dominant qui contribue le plus à la dissipation quand le changement de température est lent.

— *Contacts avec deux thermostats dont les températures varient au cours du temps*

Imaginons maintenant que sur le graphe il y a deux contacts, chacun avec un thermostat à une température différente. Quand une particule est injectée au temps  $t$  alors, au temps  $t + \tau$ , soit elle retourne dans son thermostat de départ avec une probabilité  $r(\tau)$ , soit elle ressort par l'autre thermostat avec une probabilité  $s(\tau)$ .

Si les températures des deux thermostats ne dépendaient pas du temps, la création d'entropie par unité de temps dans les thermostats serait dans le régime stationnaire

$$\frac{d\langle S_{\text{thermostats}} \rangle}{dt} = (\beta_2 - \beta_1)(e^{-\beta_1} - e^{-\beta_2}) \int_0^\infty s(\tau) d\tau .$$

Comme on l'a vu dans la section 2 quand les températures des thermostats sont différentes, il faut renormaliser la variation d'entropie, par exemple en soustrayant celle qu'on aurait dans le régime stationnaire avec  $\beta_1 = \beta_1(t)$  et  $\beta_2 = \beta_2(t)$ . On obtient alors

$$\begin{aligned} \langle \Delta S_{\text{thermostats}}^{\text{renormalisé}} \rangle &= \int_0^\infty r(\tau) d\tau \int_{-\infty}^\infty \left( [\beta_1(t + \tau) - \beta_1(t)] e^{-\beta_1(t)} + [\beta_2(t + \tau) - \beta_2(t)] e^{-\beta_2(t)} \right) dt \\ &+ \int_0^\infty s(\tau) d\tau \int_{-\infty}^\infty \left( [\beta_2(t + \tau) - \beta_2(t)] e^{-\beta_1(t)} + [\beta_1(t + \tau) - \beta_1(t)] e^{-\beta_2(t)} \right) dt \end{aligned}$$

Quand les températures varient lentement, la première ligne donne une dérivée totale comme dans le cas d'un seul réservoir mais la deuxième ligne donne

$$\int_0^\infty s(\tau) \tau d\tau \int_{-\infty}^\infty [\beta_2'(t) e^{-\beta_1(t)} + \beta_1'(t) e^{-\beta_2(t)}] dt$$

qui n'est pas une dérivée totale. Cela montre que la seule approche thermodynamique, où les variations d'entropie du système ne sont calculées qu'à partir des échanges de chaleur avec les thermostats, ne permet pas de définir l'entropie d'un système dans un régime stationnaire comme une fonction d'état (seulement si la différence  $\beta_1 - \beta_2$  est petite, à l'ordre linéaire dans cette différence, l'expression qui précède devient une dérivée totale) [5].

*Remarque :*

par contre on peut toujours définir l'entropie  $S = -k \sum_i p_i \log p_i$  de manière microscopique dans un régime stationnaire et elle est une fonction d'état (qui dépend des températures des deux thermostats et de la nature des contacts).

## 6 Relations de Jarzynski et de Crooks et leurs généralisations

En 1997 Jarzynski [16] publia une relation que doit vérifier la distribution du travail  $W$  fourni au système lors d'une transformation quelconque.

Lors d'une telle transformation l'énergie de chaque configuration microscopique  $\mathcal{C}$  dépend du temps. Par exemple un fluide dont on change le volume a une énergie donnée par :

$$\mathcal{H}_t(\mathcal{C}) = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i,j} U(q_i - q_j) + \sum_i V(q_i, t)$$

où  $\mathcal{C} = (p, q)$ . Quand on actionne un piston pour modifier le volume du gaz, on change le potentiel  $V(q, t)$  et donc l'énergie des configurations.

## 6.1 Enoncé et contexte

On suppose que :

- le système est initialement à l'équilibre à la température  $T$ . C'est à dire que si  $P_t(\mathcal{C})$  est la probabilité de trouver le système dans la configuration  $\mathcal{C}$  au temps  $t$ , alors à  $t = 0$  on a :

$$P_0(\mathcal{C}) = P_{\text{eq}}(\mathcal{C}) = \frac{1}{Z_0} e^{-\frac{E_0(\mathcal{C})}{kT}}$$

- on fait subir au système une transformation quelconque, pas forcément lente. Dans le cas du fluide cela revient à varier le potentiel  $V$  au cours du temps et donc l'énergie  $E_t(\mathcal{C})$  de chaque configuration microscopique  $\mathcal{C}$  se met à dépendre du temps.

Si on répète plusieurs fois la même expérience le travail  $W = W_{\text{fourni}}$  fourni au système au bout d'un temps  $t$  va fluctuer d'une expérience à l'autre. Dans le cas du fluide, ce travail dépend du nombre de collisions des particules du fluide avec le piston et des échanges d'énergie lors de ces collisions. Il dépend ainsi de la configuration initiale du fluide.

La relation de Jarzynski (1997) prévoit que quelle que soit la transformation, la moyenne sur beaucoup de réalisations de la même expérience doit donner

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = e^{-\beta(F_{\text{final}} - F_{\text{initial}})}$$

où  $F_{\text{initial}}$  et  $F_{\text{final}}$  sont l'énergie libre de l'état initial et celle de l'état final après que le système ait relaxé vers l'équilibre.

Dans le cas particulier où on laisse à l'instant final le système dans le même état que dans l'état initial (par exemple lorsqu'on ramène le piston à sa position de départ) la relation de Jarzynski redonne une relation découverte par Bochkov et Kuzovlev à la fin des années 70 :

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = 1 .$$

*Conséquences :*

1. En utilisant l'inégalité de Jensen (qui dit que pour toute fonction convexe on a

$$\langle f(x) \rangle \geq f(\langle x \rangle)$$

et le fait que la fonction exponentielle est convexe,) on voit que le travail fourni lors de la transformation vérifie

$$\langle W_{\text{fourni}} \rangle \geq F_{\text{final}} - F_{\text{initial}} .$$

Il y a donc, en moyenne, un travail minimum à fournir pour passer de l'état initial à l'état final (comme le prévoit le second principe).

Dans le cas où l'état final et l'état initial sont identiques, on a

$$\langle W_{\text{fourni}} \rangle = -\langle W_{\text{extrait}} \rangle \geq 0$$

et ce qui redonne la formulation (vraie en moyenne) de Kelvin du second principe.

2. Dans le cas particulier où on suppose que {l'état initial=l'état final}, s'il y a des évènements tels que  $W_{\text{fourni}} > 0$  (c'est à dire des évènements où de l'énergie est dissipée sous forme de chaleur), il doit forcément y avoir aussi des évènements pour lesquels  $W < 0$  de façon à assurer que

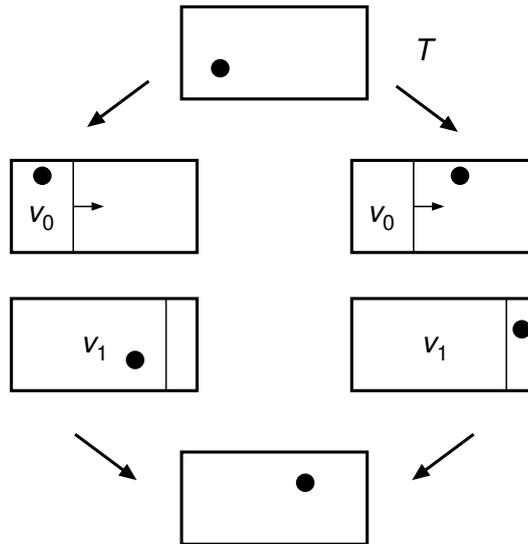
$$\langle e^{-\beta W} \rangle = \int P(W) e^{-\beta W} dW = 1 .$$

Ces évènements où le travail fourni est négatif et qui violent donc le second principe peuvent être observés expérimentalement sur des systèmes suffisamment petits comme des brins d'ARN [17].

## 6.2 L'exemple de la machine de Szilard

La machine de Szilard fournit un exemple simple pour lequel la distribution du travail  $W$  peut être déterminée explicitement : le système est constitué d'une seule particule dans un volume  $v$  en contact avec un thermostat à la température  $T$ .

A l'instant initial, on introduit un séparateur (un piston) qui sépare le volume  $v$  en deux régions de volume  $v_0$  et  $v - v_0$  comme sur la figure. Puis on déplace ce piston très lentement de façon à ce que dans l'état final le volume  $v_0$  soit devenu  $v_1$ . Une fois en  $v_1$  on supprime la séparation. Pendant tout ce processus, que l'on suppose très lent, la particule reste en équilibre avec le thermostat et a donc sa vitesse distribuée selon une maxwellienne à cette température  $T$ .



Si le volume de la région occupée par la particule passe d'un volume  $v_{\text{initial}}$  à un volume  $v_{\text{final}}$  le travail  $W$  fourni est donné par

$$W = - \int_{v_{\text{initial}}}^{v_{\text{final}}} p dv = -kT \log \frac{v_{\text{final}}}{v_{\text{initial}}}$$

où la pression exercée par la particule sur le piston est donnée par  $p = kT/v$ . (Cette expression peut se justifier en disant que comme on déplace le piston très lentement, le mur subit un grand nombre de collisions avec la particule. On peut ainsi utiliser l'expression de la pression d'un gaz parfait. On pourrait aussi l'obtenir par le calcul en utilisant le fait qu'à chaque collision la particule a une vitesse distribuée selon une maxwellienne à la température  $T$ ).

Comme le système est initialement à l'équilibre, la particule a, au début du processus, une probabilité  $v_0/v$  de se trouver à gauche du mur et une probabilité  $(v - v_0)/v$  de se trouver à droite. On en déduit que

$$W = \begin{cases} -kT \log \frac{v_1}{v_0} & \text{avec probabilité } \frac{v_0}{v} \\ -kT \log \frac{v-v_1}{v-v_0} & \text{avec probabilité } \frac{v-v_0}{v} \end{cases}$$

Il est alors facile de vérifier que

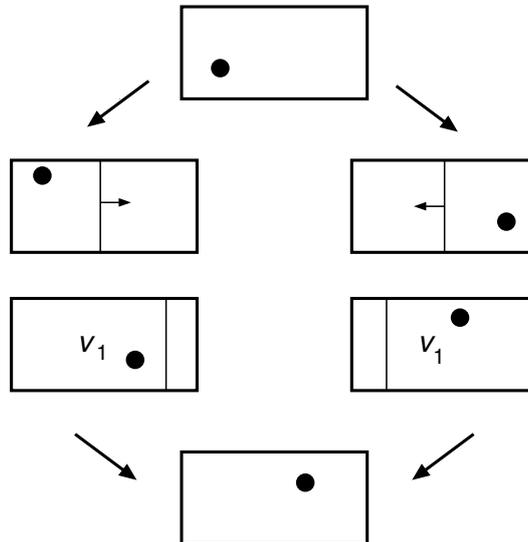
$$\langle e^{-W/kT} \rangle = 1$$

comme le prévoit la relation de Jarzynski.

### 6.3 La vraie machine de Szilard et le second principe

La machine de Szilard (1929) fut introduite pour montrer qu'on peut extraire du travail d'un système à l'équilibre (en contact avec un seul thermostat) à condition d'avoir de l'information.

Au départ il y a une seule particule dans un volume  $v$ . On introduit un piston au milieu. Si la particule est à gauche on pousse le piston (très lentement) vers la droite, si la particule est à droite on pousse le piston vers la gauche.



On s'arrête quand le volume occupé par la particule est  $v_1$ . Clairement que la particule soit initialement à gauche ou à droite on fournit ainsi un travail  $W = -kT \log(2v_1/v)$  puisque  $v_{\text{initial}} = v/2$  et  $v_{\text{final}} = v_1$ . On voit donc que si on choisit  $v_1 = v$ , on peut extraire ainsi un travail

$$W_{\text{extracté}} = -W_{\text{fourni}} = kT \log 2 .$$

Ce résultat semble paradoxal puisqu'on réussit à extraire du travail d'un système à l'équilibre. A priori l'opération peut se répéter un grand nombre de fois et donc on pourrait extraire ainsi un travail arbitrairement grand. Avec le protocole ainsi choisi le travail fourni  $W = -kT \log 2$  ne fluctue pas et on a donc

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = 2$$

en contradiction apparente avec la relation de Jarzynski.

En fait il a été montré par Sagawa et Ueda [22] que lorsqu'on dispose d'une information  $I$  (dont nous verrons un peu plus loin la définition précise (voir section 6.10)) la relation de Jarzynski devient

$$\langle e^{-\beta W - I} \rangle = 1 .$$

En utilisant l'inégalité de Jensen on en déduit que

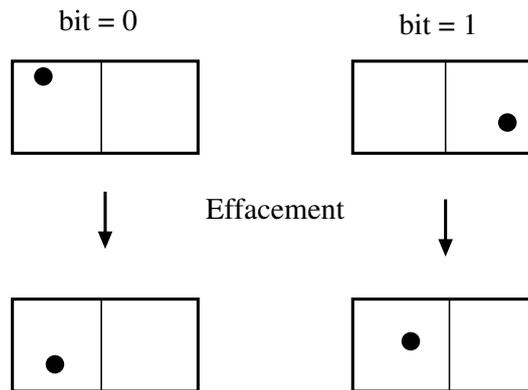
$$\langle W_{\text{extrait}} \rangle = -\langle W_{\text{fourni}} \rangle \leq kT \langle I \rangle .$$

Donc on peut en extraire du travail d'un système à l'équilibre si on dispose d'une certaine information.

## 6.4 La borne de Landauer

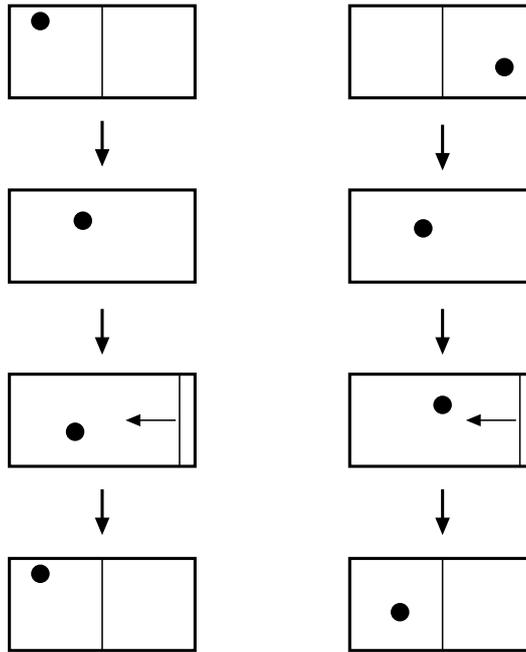
La machine de Szilard fournit également un exemple permettant d'illustrer la borne de Landauer qui dit que pour effacer un bit de mémoire il faut dissiper une énergie moyenne supérieure ou égale à  $kT \log 2$ .

Imaginons qu'un bit d'information est stocké dans un volume séparé en deux compartiments de même volume comme sur la figure : si la particule est à gauche le bit d'information est 0 et si elle est à droite, le bit d'information vaut 1.



Pour effacer ce bit on veut mettre en oeuvre un protocole (toujours le même c'est à dire qui ne dépend pas de l'état initial du système) qui doit aboutir à ce que la particule soit toujours dans le compartiment de gauche.

Pour cela on procède comme sur la figure.



On supprime la séparation, on en introduit une nouvelle au contact du bord de droite et on déplace lentement cette séparation vers la gauche. Ainsi la particule se retrouve toujours dans le compartiment de gauche et donc à la fin de l'opération le bit = 0. Le travail ainsi fourni est de  $kT \log 2$  (si on procède très lentement) et il est supérieur à cette valeur si on procède plus rapidement. Cette énergie ainsi fournie est dissipée sous forme de chaleur. On en conclut que pour effacer un bit de mémoire on doit dissiper une quantité de chaleur  $Q$  qui vérifie :

$$Q \geq kT \log 2 .$$

*Remarque :*

si initialement, on a une information sur la valeur du bit, par exemple qu'il prend la valeur 0 avec probabilité  $p$  et la valeur 1 avec probabilité  $1 - p$  on peut généraliser le protocole d'effacement et aboutir à

$$Q \geq -kT [p \log p + (1 - p) \log(1 - p)] .$$

Au lieu de supprimer la séparation au début, on commence par la déplacer lentement pour l'amener à une position telle que le volume de gauche soit une fraction  $p$  du volume total. On fournit ainsi en moyenne un travail  $-kT[p \log(2p) + (1 - p) \log(2(1 - p))]$ . Ensuite on supprime la séparation et on procède comme précédemment avec un coût  $W = kT \log 2$ . On fournit ainsi un travail total

$$W_{\text{fourni}} = -kT[p \log(2p) + (1 - p) \log(2(1 - p))] + kT \log 2 = -kT[p \log p + (1 - p) \log(1 - p)]$$

qui est dissipé lors des échanges de chaleur avec le thermostat.

## 6.5 Dérivation de la formule de Jarzynski dans un cas trivial

Imaginons que l'on change l'énergie de chaque configuration de manière instantanée. Par exemple on déplace le piston si vite que la configuration des positions et des vitesses des particules n'a pas le temps de changer.

Une configuration  $\mathcal{C}$  dont l'énergie était  $E_i(\mathcal{C})$  juste avant le changement acquiert une énergie  $E_f(\mathcal{C})$  juste après le changement. Le travail fourni si le système se trouve dans la configuration  $\mathcal{C}$  est donc

$$W = E_f(\mathcal{C}) - E_i(\mathcal{C}) .$$

Si on moyenne sur toutes les conditions initiales on obtient

$$\begin{aligned} \langle e^{-\beta W} \rangle &= \sum_{\mathcal{C}} e^{-\beta(E_f(\mathcal{C}) - E_i(\mathcal{C}))} P_{eq}^{(i)}(\mathcal{C}) \\ &= \sum_{\mathcal{C}} e^{-\beta(E_f(\mathcal{C}) - E_i(\mathcal{C}))} \frac{e^{-\beta E_i(\mathcal{C})}}{Z_i} = \frac{Z_f}{Z_i} = e^{-\beta(E_f - E_i)} \end{aligned}$$

qui est la relation de Jarzynski.

*Remarque :*

comme on a procédé à un changement rapide, le système juste après le changement n'est pas en équilibre. La probabilité de le trouver dans une configuration  $\mathcal{C}$  est donnée par  $P_{eq}^{(i)}(\mathcal{C})$  alors qu'elle va relaxer vers  $P_{eq}^{(f)}(\mathcal{C})$ .

$$P_{eq}^{(i)}(\mathcal{C}) = \frac{e^{-\beta E_i(\mathcal{C})}}{Z_i} \neq \frac{e^{-\beta E_f(\mathcal{C})}}{Z_f} = P_{eq}^{(f)}(\mathcal{C}) .$$

## 6.6 Dynamique hamiltonienne pour un système isolé et les définitions du travail

On considère un système classique **isolé** (c'est à dire sans échange de chaleur avec le monde extérieur) dont l'hamiltonien  $\mathcal{H}_t$  change au cours du temps

$$\mathcal{H}_t(p, q) = \tilde{\mathcal{H}}(p, q) - X_t A(p, q)$$

où  $X_t$  est une force et  $A(p, q)$  est la variable conjuguée à cette force (on suppose que l'hamiltonien  $\tilde{\mathcal{H}}$  décrit les interactions internes au système et ne dépend pas du temps).

Par exemple si l'hamiltonien d'une particule est

$$\mathcal{H}_t(p, q) = \frac{p^2}{2m} + V(q) - F_t q$$

son évolution est donnée par

$$\dot{q} = \frac{p}{m} \quad ; \quad \dot{p} = -\frac{dV(q)}{dq} + F_t$$

et  $F_t$  s'interprète évidemment comme une force dépendant du temps agissant sur la particule.

Si on utilise la notation

$$z_t = (p_t, q_t)$$

on peut considérer deux définitions différentes [18, 19] pour le travail  $W$  fourni au système pendant l'intervalle de temps  $(0, t)$  :

1. première définition :

$$\tilde{W} = \int_0^t X_t \frac{dA(z_t)}{dt} dt$$

Comme on peut le voir dans l'exemple qui précède cette définition donne  $\int F_t \dot{q}_t dt$  : le travail est donc défini comme une force multipliée par un déplacement.

2. deuxième définition :

$$W = \mathcal{H}_t(z_t) - \mathcal{H}_0(z_0)$$

En utilisant les équations du mouvement

$$\dot{q}_t = \frac{\partial \mathcal{H}_t(z_t)}{\partial p} \quad ; \quad \dot{p}_t = -\frac{\partial \mathcal{H}_t(z_t)}{\partial q}$$

on a

$$\begin{aligned} \frac{dW}{dt} &= \frac{d\mathcal{H}_t(z_t)}{dt} = -A(z_t) \frac{dX_t}{dt} + \frac{\partial \mathcal{H}_t(z_t)}{\partial p} \dot{p}_t + \frac{\partial \mathcal{H}_t(z_t)}{\partial q} \dot{q}_t \\ &= -A(z_t) \frac{dX_t}{dt} \end{aligned}$$

et donc

$$W = -\int_0^t A(z_t) \frac{dX_t}{dt} dt$$

On peut noter que la différence entre ces deux définitions du travail

$$\begin{aligned} W - \widetilde{W} &= -\int_0^t \left[ A(z_t) \frac{dX_t}{dt} + \frac{dA_t(z_t)}{dt} X_t \right] dt \\ &= -X_t A(z_t) + X_0 A(z_0) \end{aligned}$$

est une dérivée totale. On voit en utilisant l'expression de  $W$  que

$$\widetilde{W} = \widetilde{\mathcal{H}}(z_t) - \widetilde{\mathcal{H}}(z_0) .$$

Donc le choix de  $W$  ou de  $\widetilde{W}$  revient simplement à décider d'inclure ou non l'énergie d'interaction  $-X_t A(z_t)$  pour définir le travail ou l'énergie du système.

Si on choisit l'expression  $W = \mathcal{H}_t(z_t) - \mathcal{H}_0(z_0)$  on arrive alors facilement à la relation de Jarzynski :

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = \int dz_0 \frac{e^{-\beta \mathcal{H}_0(z_0)}}{Z_0} e^{-\beta W} = \int dz_0 \frac{e^{-\beta \mathcal{H}_t(z_t)}}{Z_0} = \int dz_t \frac{e^{-\beta \mathcal{H}_t(z_t)}}{Z_0} = \frac{Z_t}{Z_0}$$

où on a utilisé que le changement de variable  $z_0 \rightarrow z_t$  a un Jacobien 1.

Par un calcul analogue dans le cas du choix de  $\widetilde{W}$  pour définir le travail, on aboutit au résultat de Bochkov Kuzlozev [19] :

$$\langle e^{-\beta \widetilde{W}} \rangle = \int dz_0 \frac{e^{-\beta \widetilde{\mathcal{H}}(z_0)}}{\widetilde{Z}_0} e^{-\beta \widetilde{W}} = \int dz_0 \frac{e^{-\beta \widetilde{\mathcal{H}}(z_t)}}{\widetilde{Z}_0} = \int dz_t \frac{e^{-\beta \widetilde{\mathcal{H}}(z_t)}}{\widetilde{Z}_0} = 1$$

où  $\widetilde{Z}_0 = \int dz_0 e^{-\beta \widetilde{\mathcal{H}}(z_0)}$  et où on a encore une fois utilisé que le changement de variable  $z_0 \rightarrow z_t$  a un Jacobien 1.

## 6.7 L'approche stochastique pour un système en contact avec un thermostat

On a vu qu'une façon de modéliser l'évolution d'un système en contact avec un thermostat est d'utiliser une dynamique markovienne. Si l'énergie de chaque configuration dépend du temps, par exemple si elle est de la forme

$$E_t(\mathcal{C}) = \tilde{E}(\mathcal{C}) - X_t A(\mathcal{C}) ,$$

la matrice de Markov (que l'on note ici  $M_t$  même si on travaille avec un temps continu pour ne pas confondre avec le travail  $W$ ) dépend elle aussi du temps et elle vérifie une relation de bilan détaillé instantanée :

$$M_t(\mathcal{C}, \mathcal{C}') e^{-\beta E_t(\mathcal{C}')} = M_t(\mathcal{C}', \mathcal{C}) e^{-\beta E_t(\mathcal{C})} .$$

On a aussi vu que l'accroissement de travail pendant un intervalle de temps infinitésimal  $dt$  est donné par

$$dW_t = \dot{E}_t(\mathcal{C}) dt$$

quand le système se trouve dans la configuration  $\mathcal{C}$  au temps  $t$ .

On peut alors écrire l'évolution de la probabilité jointe  $P_t(W_t, \mathcal{C})$  de trouver le système au temps  $t$  dans une configuration  $\mathcal{C}$  après lui avoir fourni un travail  $W_t$

$$P_{t+dt}(W_t + \dot{E}_t(\mathcal{C})dt, \mathcal{C}) = \sum_{\mathcal{C}'} [M_t(\mathcal{C}, \mathcal{C}') P_t(W_t, \mathcal{C}') - M_t(\mathcal{C}', \mathcal{C}) P_t(W_t, \mathcal{C})] dt .$$

Il est plus commode de travailler avec la fonction génératrice du travail définie par

$$\tilde{P}_t(\mathcal{C}) = \int dW e^{\alpha W} P_t(W, \mathcal{C})$$

En multipliant l'équation précédente par  $e^{\alpha W_t}$  et en intégrant sur  $W_t$  on obtient

$$e^{-\alpha \dot{E}_t(\mathcal{C})dt} \tilde{P}_{t+dt}(\mathcal{C}) = \sum_{\mathcal{C}'} [M_t(\mathcal{C}, \mathcal{C}') \tilde{P}_t(\mathcal{C}') - M_t(\mathcal{C}', \mathcal{C}) \tilde{P}_t(\mathcal{C})] dt .$$

qui devient (comme  $dt \ll 1$ )

$$\frac{d\tilde{P}_t(\mathcal{C})}{dt} = \alpha \dot{E}_t(\mathcal{C}) \tilde{P}_t(\mathcal{C}) + \sum_{\mathcal{C}'} [M_t(\mathcal{C}, \mathcal{C}') \tilde{P}_t(\mathcal{C}') - M_t(\mathcal{C}', \mathcal{C}) \tilde{P}_t(\mathcal{C})] .$$

Cette équation d'évolution, avec la condition initiale

$$\tilde{P}_0(\mathcal{C}) = \frac{e^{-\beta E_0(\mathcal{C})}}{Z_0}$$

(qui exprime que le système est initialement à l'équilibre et que  $W_0 = 0$ , c'est à dire  $P_0(W, \mathcal{C}) = \delta(W) e^{-\beta E_0(\mathcal{C})}/Z_0$ ) détermine entièrement tous les  $\tilde{P}_t(\mathcal{C})$ .

On peut par ailleurs vérifier facilement que  $Q_t(\mathcal{C})$  définie par

$$Q_t(\mathcal{C}) = \frac{e^{-\beta E_t(\mathcal{C})}}{Z_0}$$

satisfait

$$\begin{aligned}\frac{dQ_t(\mathcal{C})}{dt} &= -\beta \dot{E}_t(\mathcal{C}) Q_t(\mathcal{C}) \\ &= -\beta \dot{E}_t(\mathcal{C}) Q_t(\mathcal{C}) + \sum_{\mathcal{C}'} [M_t(\mathcal{C}, \mathcal{C}') Q_t(\mathcal{C}') - M_t(\mathcal{C}', \mathcal{C}) Q_t(\mathcal{C})]\end{aligned}$$

où le terme supplémentaire dans la seconde ligne est nul parce que  $Q_t(\mathcal{C})$  est une mesure qui vérifie une relation de bilan détaillé instantané ( $M_t(\mathcal{C}, \mathcal{C}') Q_t(\mathcal{C}') = M_t(\mathcal{C}', \mathcal{C}) Q_t(\mathcal{C})$ ). De plus la condition initiale

$$Q_0(\mathcal{C}) = \frac{e^{-\beta E_0(\mathcal{C})}}{Z_0} .$$

On voit que  $\tilde{P}_t(\mathcal{C})$  et  $Q_t(\mathcal{C})$  vérifient exactement la même équation d'évolution et possèdent la même condition initiale quand

$$\alpha = -\beta .$$

On en déduit que quand  $\alpha = -\beta$

$$\tilde{P}_t(\mathcal{C}) = Q_t(\mathcal{C}) = \frac{e^{-\beta E_t(\mathcal{C})}}{Z_t} .$$

En sommant sur  $\mathcal{C}$  on obtient ainsi la relation de Jarzynski

$$\langle e^{-\beta W_t} \rangle = \sum_{\mathcal{C}} \tilde{P}_t(\mathcal{C}) = \frac{Z_t}{Z_0} .$$

## 6.8 La relation de Crooks [20]

La relation de Crooks est une symétrie par renversement du temps de la distribution du travail  $W$  fourni au système.

Faire subir à un système une transformation entre le temps 0 et un temps  $\tau$  revient à se donner la façon dont l'énergie  $E_t(\mathcal{C})$  de chaque configuration microscopique dépend du temps. Pour simplifier imaginons que  $\tau$  est un entier et que le système n'échange de la chaleur avec un thermostat qu'aux temps  $n = 1, 2 \dots \tau - 1$ . Lorsque que le système est en contact avec le thermostat au temps  $n$  il peut sauter d'une configuration  $\mathcal{C}$  vers une configuration  $\mathcal{C}'$  avec une probabilité  $M_n(\mathcal{C}', \mathcal{C})$ . Cette matrice de Markov vérifie le bilan détaillé instantané :

$$M_n(\mathcal{C}', \mathcal{C}) e^{-\beta E_n(\mathcal{C})} = M_n(\mathcal{C}, \mathcal{C}') e^{-\beta E_n(\mathcal{C}')} .$$

Une trajectoire est spécifiée par les  $\tau$  configurations qu'elle visite

$$\text{Traj} = \{\mathcal{C}_1, \mathcal{C}_2 \dots \mathcal{C}_\tau\}$$

et sa probabilité est donnée par

$$\text{Prob}(\text{Traj}) = \frac{e^{-\beta E_0(\mathcal{C}_1)}}{Z_0} M_1(\mathcal{C}_2, \mathcal{C}_1) M_2(\mathcal{C}_3, \mathcal{C}_2) \dots M_{\tau-1}(\mathcal{C}_\tau, \mathcal{C}_{\tau-1}) .$$

Le long de cette trajectoire le travail fourni au système est

$$W = \sum_{n=1}^{\tau} [E_n(\mathcal{C}_n) - E_{n-1}(\mathcal{C}_n)] .$$

Considérons maintenant le protocole renversé pour lequel les énergies des configurations sont données par

$$\widetilde{E}_t(\mathcal{C}) = E_{\tau-t}(\mathcal{C})$$

et la matrice de transition par

$$\widetilde{M}_n(\mathcal{C}', \mathcal{C}) = M_{\tau-n}(\mathcal{C}', \mathcal{C}) .$$

Avec cette dynamique on peut voir facilement que la probabilité de la trajectoire renversée

$$\widetilde{\text{Traj}} = \{\widetilde{\mathcal{C}}_1, \widetilde{\mathcal{C}}_2 \dots \widetilde{\mathcal{C}}_\tau\} \quad \text{où} \quad \widetilde{\mathcal{C}}_t = \mathcal{C}_{\tau+1-t}$$

est donnée par

$$\begin{aligned} \widetilde{\text{Prob}}(\widetilde{\text{Traj}}) &= \frac{e^{-\beta \widetilde{E}_0(\widetilde{\mathcal{C}}_1)}}{Z_\tau} \widetilde{M}_1(\widetilde{\mathcal{C}}_2, \widetilde{\mathcal{C}}_1) \widetilde{M}_2(\widetilde{\mathcal{C}}_3, \widetilde{\mathcal{C}}_2) \dots \widetilde{M}_{\tau-1}(\widetilde{\mathcal{C}}_\tau, \widetilde{\mathcal{C}}_{\tau-1}) \\ &= \frac{e^{-\beta E_\tau(\mathcal{C}_\tau)}}{Z_\tau} M_{\tau-1}(\mathcal{C}_{\tau-1}, \mathcal{C}_\tau) M_{\tau-2}(\mathcal{C}_{\tau-2}, \mathcal{C}_{\tau-1}) \dots M_1(\mathcal{C}_1, \mathcal{C}_2) . \end{aligned}$$

Pour cette trajectoire renversée, on fournit un travail

$$\begin{aligned} \widetilde{W} &= \sum_{n=1}^{\tau} [\widetilde{E}_n(\widetilde{\mathcal{C}}_n) - \widetilde{E}_{n-1}(\widetilde{\mathcal{C}}_n)] \\ &= \sum_{n=1}^{\tau} [E_{\tau-n}(\mathcal{C}_{\tau-n+1}) - E_{\tau-n+1}(\mathcal{C}_{\tau-n+1})] \\ &= -W . \end{aligned}$$

En utilisant la relation de bilan détaillé instantané et l'expression de  $W$  on en déduit que

$$\widetilde{\text{Prob}}(\widetilde{\text{Traj}}) = \frac{Z_0}{Z_\tau} e^{-\beta W} \text{Prob}(\text{Traj}) .$$

En sommant sur toutes les trajectoires donnant un certain travail  $W$  on obtient ainsi la relation de Crooks

$$\widetilde{\text{Prob}}(-W) = \frac{Z_0}{Z_\tau} e^{-\beta W} \text{Prob}(W) = e^{-\beta(F_{\text{initial}} - F_{\text{final}})} e^{-\beta W} \text{Prob}(W) .$$

*Remarque :*

en intégrant sur  $W$ , le membre de gauche donne 1. On obtient donc

$$1 = e^{-\beta(F_{\text{initial}} - F_{\text{final}})} \langle e^{-\beta W} \rangle$$

et on retrouve ainsi la relation de Jarzynski, comme une conséquence de la relation de Crooks.

*Remarque :*

Il y a d'autres façons d'écrire la relation de Crooks. L'une d'entre elles est

$$\widetilde{\text{Prob}}(\widetilde{\text{Traj}}) = e^{-\Delta S_{\text{total}}/k} \text{Prob}(\text{Traj})$$

où  $\Delta S_{\text{total}}$  est l'accroissement de l'entropie totale le long de la trajectoire Traj.

En effet la conservation de l'énergie nous dit que la chaleur  $Q$  reçue par le système est

$$Q = E_{\tau}(\mathcal{C}_{\tau}) - E_0(\mathcal{C}_1) - W$$

et donc

$$\frac{\Delta S_{\text{thermostat}}}{k} = -\beta Q .$$

Si on définit le changement d'entropie du système par

$$\frac{\Delta S_{\text{système}}}{k} = -\log \frac{e^{-\beta E_{\tau}(\mathcal{C}_{\tau})}}{Z_{\tau}} + \log \frac{e^{-\beta E_0(\mathcal{C}_1)}}{Z_0} = \beta(E_{\tau}(\mathcal{C}_{\tau}) - E_0(\mathcal{C}_1)) + \log \frac{Z_{\tau}}{Z_0} ,$$

en ajoutant les deux contributions on arrive à

$$\frac{\Delta S_{\text{total}}}{k} = \beta W + \log \frac{Z_{\tau}}{Z_0}$$

qui donne bien la relation annoncée.

*Remarque :*

Pour arriver à cette dernière relation on a associé de manière purement formelle à chaque configuration  $\mathcal{C}$  une entropie donnée par le log de sa probabilité d'équilibre

$$S_{\text{système}}(\mathcal{C}) = -k \log \frac{e^{-\beta E_t(\mathcal{C})}}{Z_t} .$$

Avec ce choix l'entropie  $S = -\sum_{\mathcal{C}} P(\mathcal{C}) \log P(\mathcal{C})$  du système à l'équilibre est simplement cette entropie moyennée sur toutes les configurations.

## 6.9 La relation de Hatano Sasa [21]

Hatano et Sasa ont compris comment généraliser la relation de Jarzynski à un processus de Markov quelconque  $M_t(\mathcal{C}', \mathcal{C})$  dépendant du temps (et qui ne vérifie pas de relation de bilan détaillé), par exemple pour décrire l'état stationnaire d'un système en contact avec plusieurs thermostats à des températures différentes.

Si on appelle  $\pi_t$  la mesure stationnaire instantanée qui vérifie la relation de bilan global

$$\sum_{\mathcal{C}'} [M_t(\mathcal{C}, \mathcal{C}') \pi_t(\mathcal{C}') - M_t(\mathcal{C}', \mathcal{C}) \pi_t(\mathcal{C})] = 0$$

il est facile de voir que  $\pi_t(\mathcal{C})$  satisfait une relation très semblable à  $Q_t(\mathcal{C})$  :

$$\begin{aligned} \frac{d\pi_t(\mathcal{C})}{dt} &= \frac{d \log \pi_t(\mathcal{C})}{dt} \pi_t(\mathcal{C}) \\ &= \frac{d \log \pi_t(\mathcal{C})}{dt} \pi_t(\mathcal{C}) + \sum_{\mathcal{C}'} [M_t(\mathcal{C}, \mathcal{C}') \pi_t(\mathcal{C}') - M_t(\mathcal{C}', \mathcal{C}) \pi_t(\mathcal{C})] \end{aligned}$$

En définissant alors une généralisation de la notion de travail par

$$\beta W_t = - \int_0^t dt' \left. \frac{d \log \pi_{t'}(\mathcal{C})}{dt'} \right|_{\mathcal{C}=\mathcal{C}_{t'}}$$

on peut suivre exactement les mêmes étapes que dans le cas précédent :

$$\beta dW_t = - \left. \frac{d \log \pi_t(\mathcal{C})}{dt} \right|_{\mathcal{C}=\mathcal{C}_t} dt$$

et aboutir à une généralisation de la relation de Jarzynski valide quand on fait subir une transformation quelconque à un régime stationnaire, à condition que l'état initial est un état stationnaire :

$$\left\langle \exp \left[ \int_0^t dt' \left. \frac{d \log \pi_{t'}(\mathcal{C})}{dt'} \right|_{\mathcal{C}=\mathcal{C}_{t'}} \right] \right\rangle = 1$$

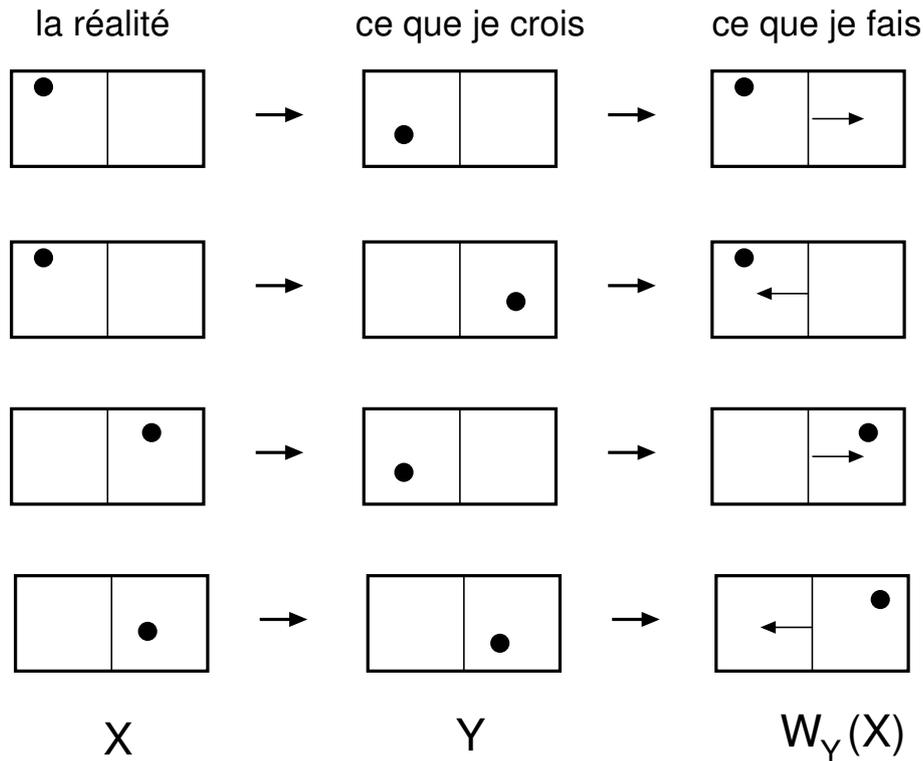
Cette généralisation est intéressante mais la quantité qui généralise la notion de travail n'a pas une interprétation physique simple et ne peut pas être mesurée expérimentalement (à moins de mesurer les distributions  $\pi_t(\mathcal{C})$  configuration par configuration ce qui demande beaucoup de statistiques).

## 6.10 Travail et information : la relation de Sagawa Ueda [22]

On va maintenant montrer comment dériver une généralisation de la relation de Jarzynski au cas où on dispose d'une information  $I$  sur l'état initial

$$\langle e^{-\beta W - I} \rangle = 1 .$$

Pour illustrer la démarche, prenons une fois encore l'exemple de la machine de Szilard. Imaginons que l'on essaie d'extraire du travail comme dans la section 6.3 mais en ayant seulement une connaissance partielle de l'état du système.



Autrement dit supposons que l'état réel d'un système est donné par une variable  $X$  et que notre connaissance du système est donnée par une variable  $Y$  corrélée à la variable  $X$  (mais pas forcément identique à la variable  $X$ ).

Dans le cas de la machine de Szilard, comme sur la figure,  $X$  est une variable binaire qui indique dans quel compartiment se trouve la particule, et  $Y$  est aussi une variable binaire qui indique où je crois que la particule se trouve. S'il y a une imprécision dans ma façon de mesurer la position de la particule,  $Y$  est corrélée à  $X$  mais en général  $Y \neq X$ . (Par exemple si ma mesure comporte un taux d'erreur  $\epsilon$ , on a  $Y = X$  avec probabilité  $1 - \epsilon$  et  $Y \neq X$  avec probabilité  $\epsilon$ ).

Supposons également que la transformation que je fais subir au système dépend de ma mesure, c'est à dire dépend de  $Y$ . (dans le cas de la machine de Szilard, comme sur la figure, je déplace le piston vers la droite ou vers la gauche selon ce que je crois savoir de la position de la particule). Comme la transformation ne dépend que de  $Y$  (mais pas de  $X$ ) mais que l'état du système est donné par  $X$ , je vais fournir lors de la transformation  $W_Y(X)$ .

Pour toute valeur fixée de  $Y$  on a donc une transformation qui dépend de  $Y$ . En choisissant pour  $X$  une condition initiale à l'équilibre, on a alors d'après la relation de Jarzynski (quand l'état initial est égal à l'état final)

$$\sum_X e^{-\beta W_Y(X)} P_{\text{eq}}(X) = 1 .$$

On peut maintenant définir l'information mutuelle des deux variables  $X$  et  $Y$  par

$$I(X, Y) = \log \frac{Q(X, Y)}{P_{\text{eq}}(X) P^*(Y)}$$

où  $Q(X, Y)$  est la probabilité d'avoir à la fois  $X$  et  $Y$ .

On a évidemment

$$P_{\text{eq}}(X) = \sum_Y Q(X, Y) \quad ; \quad P^*(Y) = \sum_X Q(X, Y)$$

$$\sum_{X, Y} Q(X, Y) = \sum_X P_{\text{eq}}(X) = \sum_Y P^*(Y) = 1$$

et la probabilité conditionnelle d'obtenir une valeur  $Y$  quand le système se trouve dans l'état  $X$  est donnée par

$$Q(Y|X) = \frac{Q(X, Y)}{P_{\text{eq}}(X)} .$$

On peut maintenant établir la relation de Sagawa Ueda

$$\begin{aligned} \langle e^{-\beta W - I} \rangle &= \sum_X \sum_Y e^{-\beta W_Y(X) - I(X, Y)} Q(Y|X) P_{\text{eq}}(X) \\ &= \sum_X \sum_Y e^{-\beta W_Y(X)} \frac{P_{\text{eq}}(X) P^*(Y)}{Q(X, Y)} Q(Y|X) P_{\text{eq}}(X) \\ &= \sum_X \sum_Y e^{-\beta W_Y(X)} \frac{P_{\text{eq}}(X) P^*(Y)}{Q(X, Y)} \frac{Q(X, Y)}{P_{\text{eq}}(X)} P_{\text{eq}}(X) \\ &= \sum_X \sum_Y e^{-\beta W_Y(X)} P^*(Y) P_{\text{eq}}(X) \\ &= \sum_Y P^*(Y) \left[ \sum_X e^{-\beta W_Y(X)} P_{\text{eq}}(X) \right] = \sum_Y P^*(Y) = 1 . \end{aligned}$$

*Remarque :*

La distribution  $P_{\text{eq}}$  de  $X$  et celle  $P^*$  de  $Y$  ne sont en général pas identiques, mais comme on l'a vu cela n'a aucune incidence sur le résultat.

*Remarque :*

En général la moyenne de l'information mutuelle est positive. Cela peut se voir par exemple en notant que

$$\langle e^{-I} \rangle = \sum_X \sum_Y e^{-I(X, Y)} Q(X, Y) = \sum_X \sum_Y P_{\text{eq}}(X) P^*(Y) = 1$$

et en utilisant l'inégalité de Jensen on voit que

$$\langle I \rangle \geq 0 .$$

(Dès que les variables  $X$  et  $Y$  sont corrélées, l'inégalité est stricte). On en déduit que lorsqu'on dispose d'une quantité d'information  $\langle I \rangle$ , le second principe devient

$$\langle W \rangle \geq -kT \langle I \rangle$$

où  $W$  est le travail fourni.

## 7 Thermostats déterministes

Lorsqu'on fait évoluer un système isolé selon une dynamique hamiltonienne, son énergie est constante. Introduire des thermostats déterministes [23] est une façon de modéliser des échanges avec le monde extérieur qui permet à l'énergie d'un système de fluctuer. Ils donnent ainsi la possibilité de faire des simulations de dynamique moléculaire dans l'ensemble canonique.

Ils permettent aussi de décrire des systèmes maintenus dans des états stationnaires hors d'équilibre par des forces extérieures. Le travail de ces forces extérieures tend à augmenter indéfiniment l'énergie interne du système et le couplage avec des thermostats permet de dissiper cette énergie.

Prenons l'exemple d'un gaz de Lorentz : [24, 25] le milieu est formé d'obstacles fixes situés à des positions aléatoires. Le mouvement de chaque particule est un mouvement libre entre ses collisions élastiques avec les obstacles. Lorsqu'on soumet une particule d'un gaz de Lorentz à un champ électrique constant (en supposant la particule chargée) le travail de la force électrique se transforme en énergie cinétique qui peut devenir ainsi arbitrairement grande. Pour pouvoir atteindre un régime stationnaire (par exemple utiliser le gaz de Lorentz comme un modèle très simple de conduction électrique) il faut un moyen de thermaliser le gaz, c'est à dire de dissiper l'énergie produite par le travail de la force électrique en couplant le système à un thermostat.

Plusieurs méthodes ont été proposées au début des années 80 pour modéliser de manière déterministe l'effet d'un thermostat dans le but d'engendrer des configurations typiques de l'ensemble canonique [9]. Dans l'ensemble canonique la fonction de partition  $Z$  est donnée par

$$Z = \int \prod_i dp_i \int \prod_i dq_i \exp \left[ -\frac{1}{kT} \left( \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i,j} U(q_i - q_j) + \sum_i V(q_i) \right) \right].$$

Pour calculer  $Z$  les intégrales sur les impulsions  $p_i$  sont simplement des intégrales gaussiennes faciles à faire et la seule vraie difficulté est d'intégrer sur les positions  $q_i$ .

L'idée, lorsqu'on utilise des thermostats déterministes, est de modifier artificiellement la dynamique de façon à engendrer les poids de l'ensemble canonique pour les positions  $q_i$ .

La plupart des méthodes utilisées reviennent à introduire dans les équations de Newton une force de frottement  $-\xi(t)\dot{q}_i$

$$m \frac{d^2 q_i}{dt^2} = F_i - \xi(t) \frac{dq_i}{dt}$$

dont le signe et l'amplitude varient au cours du temps de façon à réguler l'énergie du système.

Une des prescriptions les plus simples, le thermostat de Berendsen, consiste à choisir [26] pour le coefficient  $\xi(t)$

$$\xi(t) = C \left[ \sum_i \frac{p_i^2}{2m} - \frac{3}{2} NkT \right].$$

Ce terme agit dès que l'énergie cinétique totale  $E_c$  s'écarte d'une valeur fixée (ici  $3/2 NkT$ ) et maintient  $E_c$  autour de cette valeur : si  $E_c$  augmente trop, le coefficient de frottement  $\xi(t)$  est positif et il a pour effet de ralentir les particules et donc de réduire  $E_c$ . De même lorsque  $E_c$  diminue trop, c'est l'effet inverse :  $\xi(t)$  devient négatif et les particules sont accélérées. Comme la dynamique hamiltonienne mélange en permanence l'énergie cinétique et l'énergie potentielle, ce terme de frottement permet de réguler l'énergie totale du système.

Un inconvénient est que la dynamique du thermostat de Berendsen ne donne pas l'ensemble canonique mais quelque chose d'intermédiaire entre l'ensemble microcanonique et l'ensemble canonique [9].

## 7.1 Le thermostat de Nosé-Hoover

Le thermostat de Nosé-Hoover [27, 28, 29, 9] consiste à ajouter un degré de liberté supplémentaire au système  $(P, s)$  et à remplacer les vrais degrés de liberté  $\{p_i, q_i\}$  par des degrés de liberté virtuels  $\{p'_i, q'_i\}$ . L'hamiltonien pour ces nouvelles variables est

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{p_i'^2}{2m_i s^2} + \sum_{i < j} U(q'_i - q'_j) + \sum_i V(q'_i) + \frac{P^2}{2Q} + gkT \log s$$

avec  $g = (3N + 1)kT$ .

La dynamique hamiltonienne pour ces variables virtuelles conserve bien sûr l'énergie. Si on se place dans l'ensemble microcanonique pour cet hamiltonien et si on intègre sur les variables  $s$  et  $P$  on aboutit à un ensemble canonique pour les variables  $\{p'_i, q'_i\}$ . On peut alors repasser aux vraies variables par le changement de variables

$$q_i = q'_i \quad ; \quad p_i = \frac{p'_i}{s} \quad .$$

Hoover [27, 9, 29] a montré que pour les vraies variables cela correspond à une force de frottement :

$$\frac{dp}{dt} = F(q) - \xi(t) q$$

qui vérifie

$$\frac{d\xi(t)}{dt} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} - \frac{3N}{2} kT \quad .$$

La force de frottement agit une fois encore de façon à réguler l'énergie totale du système.

## 7.2 Le thermostat gaussien [30, 25]

Le thermostat gaussien a lui aussi pour effet de réguler l'énergie totale en forçant l'énergie cinétique totale à garder une valeur constante. Il permet d'obtenir l'ensemble isocinétique : l'énergie cinétique est fixée et les positions sont distribuées selon l'ensemble canonique.

L'idée est de remplacer les équations du mouvement

$$m_i \ddot{q}_i = F_i$$

(où  $F_i$  représente la force agissant sur la particule  $i$ ) par le problème de la minimisation par rapport à  $\ddot{q}_i$  de la forme quadratique

$$\sum_i [m_i \ddot{q}_i - F_i]^2$$

avec comme contrainte (à tout temps  $t$ )

$$\sum_i m_i \frac{\dot{q}_i^2}{2} = K \quad .$$

Cette contrainte maintient l'énergie cinétique totale constante et peut se réécrire

$$\sum_i m_i \dot{q}_i \ddot{q}_i = 0 \quad .$$

La minimisation sous contrainte conduit à introduire un paramètre de Lagrange  $\alpha$  (qui dépend du temps) et les équations de Newton deviennent

$$m_i \ddot{q}_i = F_i - \alpha m_i \dot{q}_i .$$

En reportant dans la contrainte on obtient

$$0 = \sum_i m_i \dot{q}_i \ddot{q}_i = \sum_i \dot{q}_i F_i - \alpha \sum_i m_i \dot{q}_i^2$$

ce qui détermine la constante  $\alpha$

$$\alpha = \frac{\sum_i \dot{q}_i F_i}{\sum_i m_i \dot{q}_i^2} .$$

Une des conséquences de la présence du frottement est que **le volume de l'espace des phases n'est plus conservé** : supposons que les forces  $F_i$  ne dépendent que des positions des particules

$$F_i \equiv F_i(\{q_j\}) .$$

Après un petit intervalle de temps  $\Delta t$ , les nouvelles impulsions et positions  $\{p'_i, q'_i\}$  sont données par

$$\begin{aligned} p'_i &= p_i + F_i \Delta t - \alpha p_i \Delta t \\ q'_i &= q_i + \frac{p_i}{m_i} \Delta t . \end{aligned}$$

Le Jacobien de la transformation  $\{p_i, q_i\} \rightarrow \{p'_i, q'_i\}$  est à l'ordre  $\Delta t$  :

$$J = 1 - 3N \alpha \Delta t - \Delta t \sum_i p_i \frac{\partial \alpha}{\partial p_i} = 1 - (3N - 1) \alpha \Delta t$$

(pour  $3N$  degrés de liberté) où on a utilisé

$$\sum_i p_i \frac{\partial \alpha}{\partial p_i} = -\alpha$$

qui découle du fait que

$$\alpha = \frac{\sum_i \frac{p_i}{m_i} F_i(\{q_j\})}{\sum_i \frac{p_i^2}{m_i}} .$$

Ce changement de volume dans l'espace des phases se répercute sur l'évolution de la densité dans l'espace des phases : si  $\rho(p, q, t)$  est une densité de points dans l'espace des phases, la conservation de la probabilité nous dit que la relation

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_i \frac{\partial}{\partial p_i} (\rho \dot{p}_i) + \sum_i \frac{\partial}{\partial q_i} (\rho \dot{q}_i) = 0$$

est toujours vraie (quelle que soit la dynamique).

Par ailleurs si on suit une trajectoire  $p(t), q(t)$  au cours du temps, l'évolution de la densité le long de cette trajectoire est donnée par

$$\frac{d\rho(p(t), q(t), t)}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_i \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i + \sum_i \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i .$$

Cette relation est elle aussi toujours vraie. En combinant les deux on arrive à

$$\frac{d\rho(p(t), q(t), t)}{dt} = -\rho \left( \sum_i \frac{\partial p_i}{\partial p_i} + \sum_i \frac{\partial q_i}{\partial q_i} \right) = (3N - 1) \alpha \rho .$$

On voit donc une fois encore que lorsque  $\alpha \neq 0$ , c'est à dire lorsque la force de frottement agit, la densité  $\rho$  le long d'une trajectoire de l'espace des phases varie.

1. Si les forces  $F_i$  dérivent d'un potentiel :  
c'est à dire s'il y a une énergie  $U(\{q_i\})$  telle que

$$F_i = -\frac{\partial U}{\partial q_i}$$

on a

$$\frac{dU}{dt} = \sum_i \frac{\partial U}{\partial q_i} \dot{q}_i = -\sum_i F_i \dot{q}_i .$$

On voit que

$$\alpha = \frac{\sum_i \dot{q}_i F_i}{2K} = -\frac{1}{2K} \frac{dU}{dt}$$

et donc l'évolution de la densité le long d'une trajectoire est donnée par

$$\frac{d\rho}{dt} = -\frac{(3N - 1)}{2K} \frac{dU}{dt} \rho$$

dont la solution est

$$\rho(p(t), q(t), t) = \text{Constante} \times e^{-\beta U(q(t))}$$

avec  $\beta = (3N - 1)/2K$ . Cela montre que le thermostat gaussien est compatible avec une mesure stationnaire donnée par l'ensemble canonique.

2. Si les forces ne dérivent pas d'un potentiel :  
par exemple lorsqu'on soumet le système à des forces externes comme un cisaillement alors

$$\alpha = \frac{1}{2K} \left( -\frac{dU}{dt} + \text{puissance du travail des forces externes} \right)$$

ce qui conduit (au moins en moyenne) à une contraction dans l'espace des phases. Si le forçage extérieur est stationnaire, les trajectoires convergent vers un ensemble de mesure de Lebesgue nulle, de type attracteur étrange. Sous certaines conditions mathématiques (Axiome A, flot d'Anosov) il a été montré qu'il existe une mesure stationnaire  $\mu$  sur cet ensemble appelée mesure SRB (Sinai Ruelle Bowen) [32, 31, 23, 33] telle que pour une fonction d'essai quelconque  $H(p, q)$  pour presque toutes les conditions initiales  $(p(0), q(0))$  de l'espace des phases

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t H(p(t'), q(t')) dt' = \int H(p, q) \mu(dp, dq) .$$

La densité  $\rho(p, q, t)$  se concentre au cours du temps pour tendre vers la mesure SRB, et cela peut s'interpréter comme une création d'entropie dans un thermostat : en effet si la mesure se concentre, on a :

$$\frac{dS_{\text{système}}}{dt} = \frac{d}{dt} \left( -k \int dpdq \rho(p, q, t) \log \rho(p, q, t) \right) < 0 .$$

En considérant que l'ensemble {système + thermostat } est isolé, cette diminution d'entropie du système est compensée par une augmentation d'entropie du thermostat

$$\frac{dS_{\text{thermostat}}}{dt} = -\frac{dS_{\text{système}}}{dt} .$$

de façon à assurer le théorème de Liouville pour le système total (en effet si  $d\rho_{\text{système}}/dt = (3N - 1)\alpha\rho_{\text{système}}$  il faut que  $d\rho_{\text{thermostat}}/dt = -(3N - 1)\alpha\rho_{\text{thermostat}}$  pour que  $\rho_{\text{total}} = \rho_{\text{système}} \times \rho_{\text{thermostat}}$  ne varie pas comme le prévoit le théorème de Liouville). Dans un tel régime stationnaire on a alors

$$\frac{dS_{\text{thermostat}}}{dt} = -\frac{dS_{\text{système}}}{dt} = (3N - 1)k \int \alpha(p, q) \mu(dp, dq) .$$

On a vu que la puissance injectée et la température sont données par

$$\sum_i \dot{q}_i F_i = 2K\alpha \quad ; \quad \frac{1}{kT} = \beta = \frac{(3N - 1)}{2K} .$$

Donc la création d'entropie du thermostat est

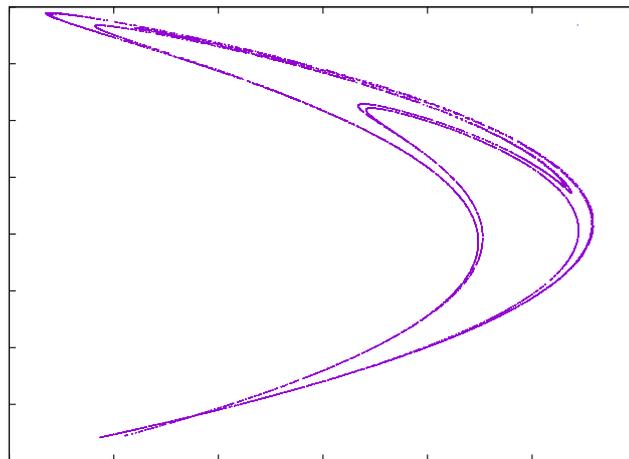
$$\frac{dS_{\text{thermostat}}}{dt} = (3N - 1) k \alpha = (3N - 1) k \frac{\sum_i \dot{q}_i F_i}{2K} = \frac{\sum_i \dot{q}_i F_i}{T} .$$

Cette relation n'est pas une surprise puisque (dans un régime stationnaire) toute la puissance injectée finit par être dissipée dans le thermostat donnant lieu à une création d'entropie.

On peut voir dans [34] des exemples de mesure SRB et d'attracteurs étranges dans le cas d'un gaz de Lorentz. Pour illustrer ce à quoi peut ressembler un attracteur étrange, on peut prendre l'exemple de la transformation de Hénon pour un espace  $(x, y)$  à deux dimensions (pour le choix des paramètres  $a = 1.4$  et  $b = .3$ ). La dynamique est discrète dans le temps :

$$\begin{aligned} x_{t+1} &= 1 - a x_t^2 + y_t \\ y_{t+1} &= b x_t \end{aligned}$$

et la figure (très facile à réaliser en écrivant un programme d'ordinateur élémentaire) montre dans le plan  $x, y$  l'attracteur étrange vers lequel convergent les trajectoires.



Comme la dynamique est chaotique, deux points très proches le long de cet attracteur tendent à s'éloigner exponentiellement vite tout en restant sur l'attracteur.

### 7.3 Dynamique déterministe d'un système couplé à un très grand nombre de degrés de liberté

Une autre façon de représenter un thermostat est d'imaginer qu'il est constitué d'un très grand nombre  $N$  de degrés de liberté et d'écrire que le système total (thermostat + système) évolue selon une dynamique hamiltonienne.

Si  $N$  est fini, le théorème de retour de Poincaré nous dit que le système doit revenir arbitrairement près de son état initial si on attend suffisamment longtemps. Pour obtenir un comportement irréversible aux temps longs, comme par exemple pour décrire un état stationnaire, il faut donc prendre d'abord la limite d'un système infini et ensuite la limite des temps longs (et ces deux limites ne commutent pas forcément) :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \left[ \lim_{N \rightarrow \infty} \left( \dots \right) \right].$$

Une des représentations les plus souvent utilisées pour décrire les  $N$  degrés de liberté du thermostat [35, 36] est de prendre des oscillateurs harmoniques  $y_k$  couplés linéairement aux degrés de liberté (dans l'expression qui suit un seul degré de liberté  $q$ ) du système en choisissant pour hamiltonien de la forme

$$\mathcal{H} = \frac{m}{2} \left( \frac{dq}{dt} \right)^2 + V(q) + \sum_k \frac{m_k}{2} \left( \frac{dy_k}{dt} \right)^2 + \sum_k \frac{m_k}{2} \left( \omega_k y_k - \frac{C_k}{m_k \omega_k} q \right)^2$$

où les paramètres  $C_k, \omega_k, m_k$  sont a priori quelconques. Les équations du mouvement qui en découlent sont

$$m \frac{d^2 q}{dt^2} = - \frac{dV(q)}{dq} - q \sum_k \frac{C_k^2}{m_k \omega_k^2} + \sum_k C_k y_k$$

$$m_k \frac{d^2 y_k}{dt^2} = - m_k \omega_k^2 y_k + C_k q.$$

Comme l'évolution des  $y_k(t)$  est linéaire on peut a priori les déterminer à partir de la connaissance de la condition initiale  $y_k(0), \dot{y}_k(0)$  et de  $\{q(t'), 0 \leq t' \leq t\}$  (la dépendance est d'ailleurs linéaire dans tous ces paramètres). Si on reporte dans l'équation d'évolution de  $q$  on obtient

$$m \frac{d^2 q}{dt^2} = - \frac{dV(q)}{dq} + F(q, \{q(t'), 0 \leq t' \leq t\}, \{y_k(0), \dot{y}_k(0), t\}).$$

La fonction  $F$  dépend a priori de toute la trajectoire passée  $\{q(t'), 0 \leq t' \leq t\}$  (de manière linéaire). Elle est aussi aléatoire à travers sa dépendance dans les conditions initiales  $y_k(0), \dot{y}_k(0)$  que l'on suppose distribuées selon l'ensemble canonique.

Pour un choix particulier (qu'on appelle le cas ohmique) où les paramètres  $C_k, m_k, \omega_k$  vérifient une certaine relation [36] dans la limite d'un très grand nombre d'oscillateurs, l'équation d'évolution de  $q$  se réduit à une équation de Langevin de la forme

$$m \frac{d^2 q}{dt^2} = - \frac{dV(q)}{dq} - \gamma \frac{dq}{dt} + \eta(t)$$

où  $\eta(t)$  est un bruit blanc gaussien qui vérifie

$$\langle \eta(t) \rangle = 0 \quad ; \quad \langle \eta(t)\eta(t') \rangle = \Gamma \delta(t - t')$$

avec

$$\Gamma = 2\gamma kT .$$

## 8 L'équation de Langevin

### 8.1 Introduction

Nous avons vu qu'on peut aboutir à l'équation de Langevin en partant de la dynamique hamiltonienne d'un système couplé à un très grand nombre d'oscillateurs qu'on suppose initialement en équilibre. On peut y parvenir également en considérant une particule  $(p, q)$  entourée d'un gaz infini de molécules légères si on suppose que le gaz est très dilué et que les interactions sont faibles [37] (même quand le gaz en question est un gaz parfait il n'est mathématiquement pas facile de démontrer que la dynamique effective de la particule est décrite par une équation de type Langevin à cause des recollisions possibles de la particule avec les molécules du gaz).

L'équation de Langevin en présence de forces extérieures (qui ne sont pas forcément gradientes c'est à dire qui ne dérivent pas forcément d'un potentiel) peut s'écrire

$$m \frac{d^2 q}{dt^2} = \underbrace{-\frac{dV(q)}{dq}}_{\text{dérive de l'énergie interne}} + \underbrace{F(q, t)}_{\text{force extérieures}} - \underbrace{\gamma \frac{dq}{dt}}_{\text{thermostat}} + \eta(t)$$

où  $\eta(t)$  est un bruit blanc gaussien

$$\langle \eta(t) \rangle = 0 \quad ; \quad \langle \eta(t)\eta(t') \rangle = \Gamma \delta(t - t') \quad \text{avec} \quad \Gamma = 2\gamma kT .$$

C'est l'exemple type d'une équation stochastique dont nous verrons qu'elle demande dans certains cas à être définie de manière plus précise (voir le dilemme Itô-Stratonovich un peu plus loin)

Si l'on souhaite décrire un système en contact avec plusieurs thermostats, on peut également écrire

$$m_i \frac{d^2 q_i}{dt^2} = -\frac{d\mathcal{H}}{dq_i} - \gamma_i \frac{dq_i}{dt} + \eta_i(t)$$

avec des bruits  $\eta_i(t)$  qui satisfont

$$\langle \eta_i(t) \rangle = 0 \quad ; \quad \langle \eta_i(t)\eta_j(t') \rangle = \Gamma_i \delta_{i,j} \delta(t - t') \quad \text{avec} \quad \Gamma_i = 2\gamma_i kT_i$$

et où  $T_i$  est la température du thermostat en contact avec la particule  $i$ . On peut ainsi avoir un système de particules (par exemple les atomes d'un solide) dont certaines sont en contact avec un thermostat à une certaine température, d'autres avec un thermostat à une autre température, d'autres enfin qui ne sont pas reliées directement à un thermostat (en choisissant pour ces dernières particules  $\gamma_i = \Gamma_i = 0$ ).

### 8.2 Le mouvement brownien

L'équation de Langevin fut introduite en 1908 pour décrire le mouvement brownien dont Einstein a fait la théorie dans son célèbre article de 1905. Le mouvement brownien est le mouvement

erratique (observé au microscope) d'une particule légère dans un liquide. La théorie du mouvement brownien joue depuis un rôle fondamental en théorie des probabilités et est utilisée dans toutes sortes de modèles allant de la physique à la finance en passant par la biologie et les sciences sociales.

Quand on donne une vitesse  $v_0$  (par exemple au cours d'un choc) à une particule (comme un grain de pollen dans le cas du mouvement brownien), la vitesse de la particule est freinée par le liquide qui l'entoure et elle satisfait une équation du type

$$m \frac{dv}{dt} = -\gamma v$$

où le coefficient de frottement  $\gamma$  peut s'exprimer (comme l'a fait Einstein) en fonction de la forme de la particule et de la viscosité du liquide. La vitesse initiale décroît donc exponentiellement

$$v(t) = v_0 e^{-\frac{\gamma}{m}t} .$$

Il en résulte un déplacement

$$\Delta x = \int_0^\infty v(t') dt' = v_0 \frac{m}{\gamma} .$$

L'idée d'Einstein est que chaque collision avec une molécule du liquide produit ainsi un petit déplacement. La somme des déplacements provoqués par toutes ces collisions (avec les molécules du liquide) peut alors être considérée (si on néglige les corrélations dues aux collisions multiples) comme une somme de variables aléatoires dont la distribution devient gaussienne quand le nombre de collisions devient très grand. Cela explique que la position obéit une équation de diffusion.

L'équation de Langevin donne une description du mouvement de la particule sur une échelle de temps longue par rapport aux temps qui séparent deux collisions successives avec les molécules du liquide. Elle reste néanmoins adaptée aux échelles de temps suffisamment courtes pour permettre de décrire l'évolution de la position de la particule.

Dans le cas du mouvement brownien, elle a une forme linéaire

$$m \frac{dv}{dt} = -\gamma v + \eta(t)$$

où le bruit  $\eta(t)$  vérifie comme plus haut  $\langle \eta(t) \rangle = 0$  ;  $\langle \eta(t)\eta(t') \rangle = \Gamma \delta(t-t')$  ;  $\Gamma = 2\gamma kT$ . Le terme de frottement  $-\gamma v$  comme le bruit  $\eta(t)$  sont dus aux collisions avec les molécules du liquide (le remplacement des forces exercées sur la particule par une valeur moyenne  $-\gamma v$  et une fluctuation gaussienne est justifié par le très grand nombre de collisions avec les molécules du liquide).

Il est bien sûr très facile d'intégrer l'équation linéaire de la vitesse (pour simplifier les notations on limite toute la discussion au cas unidimensionnel ; la généralisation à 3 dimension est immédiate).

$$v(t) = v(0) e^{-\frac{\gamma}{m}t} + \frac{1}{m} \int_0^t e^{-\frac{\gamma}{m}(t-t')} \eta(t') dt'$$

qui donne dans le régime stationnaire

$$v(t) = \frac{1}{m} \int_{-\infty}^t e^{-\frac{\gamma}{m}(t-t')} \eta(t') dt' .$$

Comme  $\eta(t)$  est une variable gaussienne, et qu'une somme ou une intégrale de variables gaussiennes est aussi une variable gaussienne, on peut en déduire que  $v$  est une variable gaussienne. Il suffit donc de calculer sa moyenne et sa variance (en moyennant sur les  $\eta(t)$ )

$$\langle v(t) \rangle = 0 \quad ; \quad \langle v(t)^2 \rangle = \frac{\Gamma}{2m\gamma} .$$

La distribution de  $v$  dans le régime stationnaire est donc

$$P(v) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\langle v^2 \rangle}} \exp \left[ -\frac{v^2}{2\langle v^2 \rangle} \right]$$

et on doit imposer la relation  $\Gamma = 2kT\gamma$  pour obtenir une distribution maxwellienne de vitesse

$$P(v) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp \left[ -\frac{mv^2}{2kT} \right].$$

On peut aussi obtenir facilement les corrélations de vitesse

$$\langle v(t)v(t') \rangle = \langle v^2 \rangle e^{-\frac{\gamma}{m}|t-t'|}$$

et en déduire la variance du déplacement

$$\langle (x(t) - x(t'))^2 \rangle = \left\langle \left[ \int_{t'}^t v(t'') dt'' \right]^2 \right\rangle = \frac{2kT}{\gamma} \left( |t-t'| - \frac{m}{\gamma} e^{-\frac{\gamma}{m}|t-t'|} \right).$$

Dès que la différence de temps  $|t-t'|$  dépasse  $\gamma/m$  ( $\sim 10^{-8}$  seconde) le second terme devient négligeable et on obtient le comportement diffusif

$$\langle (x(t) - x(t'))^2 \rangle \simeq \frac{2kT}{\gamma}$$

qui est la caractéristique du mouvement brownien.

### 8.3 L'équation de Langevin suramortie et le bilan détaillé

On considère très souvent la version suramortie de l'équation de Langevin obtenue en prenant la limite d'une masse  $m$  très petite. En négligeant le terme inertiel l'équation de Langevin devient alors l'équation suramortie

$$\gamma \frac{dq}{dt} = F(q) + \eta(t).$$

Il est alors facile de montrer que cette dynamique vérifie la relation de bilan détaillé lorsque la force  $F(q)$  dérive d'un potentiel : si on considère un petit intervalle de temps  $\Delta t$  on a

$$q' \equiv q(t + \Delta t) = q + \frac{F(q)}{\gamma} \Delta t + B$$

où  $B$  est un nombre gaussien

$$B = \frac{1}{\gamma} \int_t^{t+\Delta t} \eta(t') dt' \quad ; \quad \langle B \rangle = 0 \quad ; \quad \langle B^2 \rangle = \frac{\Gamma}{\gamma^2} \Delta t.$$

On en déduit que la probabilité d'aller de  $q$  vers  $q'$  pendant le temps  $\Delta t$  est de la forme

$$P(q' \leftarrow q) = C \exp \left[ -\frac{((q' - q)\gamma - F(q)\Delta t)^2}{2\Gamma \Delta t} \right].$$

De même la probabilité d'aller de  $q'$  vers  $q$  (en supposant  $\Delta t$  petit et donc  $q'$  et  $q$  proches)

$$P(q \leftarrow q') = C \exp \left[ -\frac{((q - q')\gamma - F(q)\Delta t)^2}{2\Gamma \Delta t} \right].$$

Pour que ces taux de transition satisfassent le bilan détaillé il faut que

$$\frac{P(q' \leftarrow q)}{P(q \leftarrow q')} = \exp \left[ \frac{2(q' - q) F(q) \gamma}{\Gamma} \right] = \exp \left[ \frac{U(q) - U(q')}{kT} \right] = \exp \left[ -\frac{q - q'}{kT} \frac{dU(q)}{dq} \right]$$

c'est à dire que  $\Gamma = 2kT\gamma$  et que la force dérive d'un potentiel

$$F(q) = -\frac{dU(q)}{dq} .$$

Si la force ne dérive pas d'un potentiel, par exemple si la position  $q$  se trouve sur un cercle ( $0 \leq q < 1$ ) et la force est de la forme

$$F(q) = -\frac{dU(q)}{dq} + f$$

il n'y a pas de bilan détaillé et l'équation de Langevin amortie décrit alors un système hors d'équilibre.

## 8.4 L'équation de Fokker Planck

Comme la dynamique de Langevin est stochastique, il est nécessaire de penser en termes de probabilité d'une trajectoire. Dans le cas de l'équation suramortie

$$\gamma \frac{dq}{dt} = F(q) + \eta(t)$$

on peut montrer que la probabilité  $P_t(q)$  de trouver la particule à la position  $q$  au temps  $t$  évolue selon une équation aux dérivées partielles, l'équation de Fokker Planck :

$$\frac{dP_t(q)}{dt} = -\frac{1}{\gamma} \frac{d}{dq} (F(q) P_t(q)) + \frac{\Gamma}{2\gamma^2} \frac{d^2}{dq^2} P_t(q) .$$

Une façon de dériver cette équation est de considérer une fonction d'essai  $H(q)$  et d'écrire comme dans la partie précédente

$$q(t + \Delta t) = q + \frac{F(q)}{\gamma} \Delta t + B + o(\Delta t)$$

où  $\langle B \rangle = 0$  et  $\langle B^2 \rangle = \Gamma \Delta t / \gamma^2$ . On voit alors (en faisant attention à ce que  $B \sim \sqrt{\Delta t}$ , et donc en prenant en compte les termes d'ordre  $B^2$ ) que

$$\begin{aligned} \langle H \rangle_{t+\Delta t} &= \langle H(q(t + \Delta t)) \rangle \\ &= \langle H(q + \frac{F(q)}{\gamma} \Delta t + B + o(\Delta t)) \rangle_t \\ &= \langle H(q) \rangle_t + \frac{\Delta t}{\gamma} \langle F(q) H'(q) \rangle_t + \langle B H'(q) \rangle_t + \frac{1}{2} \langle B^2 H''(q) \rangle_t + o(\Delta t) \\ &= \langle H(q) \rangle_t + \frac{\Delta t}{\gamma} \langle F(q) H'(q) \rangle_t + \frac{\Gamma \Delta t}{2\gamma^2} \langle H''(q) \rangle_t + o(\Delta t) \end{aligned}$$

Il suffit ensuite de faire des intégrations par parties comme

$$\langle F(q) H'(q) \rangle_t = \int P_t(q) F(q) H'(q) dq = - \int (P_t(q) F(q))' H(q) dq$$

et de dire que la relation est satisfaite pour toute fonction d'essai  $H$  pour obtenir l'équation de Fokker Planck (en prenant la limite  $\Delta t \rightarrow 0$ ).

*Remarque :*

La raison pour laquelle on aboutit à une équation différentielle dans le temps est que le bruit  $\eta(t)$  est  $\delta$  corrélé dans le temps. Pour un autre choix des corrélations du bruit, on obtient en général des équations intégrales plus compliquées à manipuler.

## 8.5 Le bruit multiplicatif et le dilemme Itô versus Stratonovich [38]

Il y a une certaine ambiguïté lorsqu'on écrit une équation stochastique comme l'équation de Langevin. Autrement dit l'équation telle qu'elle est écrite, n'est pas bien définie et peut s'interpréter de plusieurs façons. Toute la difficulté provient de la corrélation du bruit en  $\delta(t - t')$ . La question du point de vue d'un physicien est clairement discutée dans les travaux de Van Kampen [38].

L'ambiguïté apparaît lorsqu'on considère des équations stochastiques avec un bruit multiplicatif comme par exemple

$$\frac{dq}{dt} = f(q) + g(q)\eta(t)$$

c'est à dire lorsque le facteur qui multiplie le bruit dépend de  $q$ . Si on essaie de procéder comme précédemment pour obtenir une équation de Fokker Planck, on est tenté d'écrire

$$q(t + \Delta t) = q(t) + f(q)\Delta t + g(q)B$$

avec  $\langle B \rangle = 0$  et  $\langle B^2 \rangle = \Gamma\Delta t$ . La question se pose alors de savoir comment évaluer les fonctions  $f(q)$  et  $g(q)$  dans l'équation précédente. Faut il choisir  $q = q(t)$ ,  $q = q(t + \Delta t)$  ou une valeur intermédiaire

$$q = (1 - \alpha)q(t) + \alpha q(t + \Delta t) \quad ?$$

Ce choix n'a en fait d'importance que pour la fonction  $g$  qui est multipliée par  $B \sim \sqrt{\Delta t}$  parce que ce terme est beaucoup plus grand que le terme en  $\Delta t$ .

Choisir  $\alpha = 0$  revient à traiter l'équation stochastique selon la prescription de Itô, tandis que le choix  $\alpha = 1/2$  correspond à la prescription de Stratonovich. Lorsqu'on essaie de dériver une équation de Fokker Planck comme on l'a fait plus haut on peut écrire, pour  $\alpha$  quelconque,

$$q(t + \Delta t) = q(t) + f(q(t))\Delta t + g(q(t))B + \alpha g(q(t))g'(q(t))B^2 + o(\Delta t)$$

et on obtient

$$\langle H(q) \rangle_{t+\Delta t} = \langle H(q) \rangle_t + \Delta t \langle f(q)H'(q) \rangle_t + \alpha \Gamma \Delta t \langle g(q)g'(q)H'(q) \rangle_t + \frac{\Gamma}{2} \Delta t \langle g(q)^2 H'(q) \rangle_t$$

ce qui donne une équation de Fokker Planck

$$\frac{dP_t(q)}{dt} = -\frac{d}{dq}(f(q)P_t(q)) - \alpha \Gamma \frac{d}{dq}(g'(q)g(q)P_t(q)) + \frac{\Gamma}{2} \frac{d^2}{dq^2}(g^2(q)P_t(q))$$

où le paramètre  $\alpha$  apparaît explicitement. La simple présence de  $\alpha$  dans l'équation de Fokker Planck montre que le calcul des propriétés du système au temps  $t$  dépend du choix de  $\alpha$ . Souvent la prescription de Stratonovich est préférée par les physiciens pour au moins deux raisons :

- si on remplace le bruit  $\eta(t)$  par un autre bruit gaussien avec des corrélations un peu élargies, c'est à dire où les corrélations en  $\delta(t-t')$  sont remplacées par des corrélations finies d'amplitude  $1/\epsilon$  sur une échelle de temps  $\epsilon$ , par exemple en élargissant le  $\delta$  en une gaussienne très étroite

$$\delta(t-t') \simeq \frac{1}{\sqrt{\pi}\epsilon} \exp\left[-\frac{(t-t')^2}{2\epsilon^2}\right]$$

et qu'on prend la limite  $\epsilon \rightarrow 0$ , on obtient la prescription de Stratonovich.

- comme l'équation de Langevin suramortie est une équation du premier ordre, on peut toujours faire un changement de variables pour la transformer en une équation où le bruit devient additif et pour lequel la question du choix de  $\alpha$  ne se pose pas. Si on veut utiliser les règles habituelles lors de ce changement de variables, il faut alors adopter la prescription de Stratonovich [38] comme on peut le voir dans l'exemple suivant.

## 8.6 Un exemple où la prescription de Stratonovich est plus naturelle

En partant de l'équation de Langevin pour le mouvement brownien

$$m \frac{dv}{dt} = -\gamma v + \eta(t)$$

si on fait un changement de variable (de manière habituelle) pour passer à l'énergie cinétique

$$E = \frac{m v^2}{2}$$

on obtient une équation pour  $E$  où le bruit devient multiplicatif

$$\frac{dE}{dt} = -\frac{2\gamma}{m} E + \sqrt{\frac{2E}{m}} \eta(t).$$

Comme la distribution stationnaire pour la vitesse est maxwellienne

$$P(v) = \sqrt{\frac{m}{2kT\pi}} \exp\left[-\frac{mv^2}{2kT}\right]$$

celle de l'énergie est

$$P(E) = \frac{1}{\sqrt{\pi kTE}} \exp\left[-\frac{E}{kT}\right].$$

On peut alors vérifier que cette distribution est bien stationnaire si on écrit l'équation de Fokker Planck dans le cas de Stratonovich, c'est à dire pour  $\alpha = 1/2$ .

Pour que cette distribution soit stationnaire dans la cas du calcul de Itô, il faut rajouter un terme,  $\frac{\Gamma}{2m}$ , dans l'équation stochastique satisfaite par l'énergie qui devient alors

$$\frac{dE}{dt} = -\frac{2\gamma}{m} E + \frac{\Gamma}{2m} + \sqrt{\frac{2E}{m}} \eta(t).$$

*Remarque [39] :*

On a vu que pour un petit intervalle de temps  $\Delta t$  l'équation de Langevin devient

$$v(t + \Delta t) = v(t) - \frac{\gamma}{m} v(t) \Delta t + \frac{B}{m}$$

où  $\langle B \rangle = 0$  et  $\langle B^2 \rangle = \Gamma \Delta t = 2\gamma kT \Delta t$ . La différence d'énergie cinétique s'écrit

$$\begin{aligned} E(t + \Delta t) - E(t) &= \frac{m}{2} (v(t + \Delta t)^2 - v(t)^2) \\ &= m (v(t + \Delta t) - v(t)) \left( \frac{v(t + \Delta t) + v(t)}{2} \right). \end{aligned}$$

A partir de là on peut aboutir à la prescription de Itô ou celle de Stratonovich selon le sens que l'on donne à l'équation stochastique satisfaite par l'énergie :

1. si on exprime la différence d'énergie en fonction de  $v(t)$  seulement on obtient à l'ordre  $\Delta t$

$$\begin{aligned} E(t + \Delta t) - E(t) &= (-\gamma v(t) \Delta t + B) \left( v(t) + \frac{B}{2m} \right) \\ &= -\gamma v(t)^2 \Delta t + \frac{B^2}{2m} + B v(t) \\ &= -\gamma v(t)^2 \Delta t + \frac{\Gamma}{2m} \Delta t + B v(t) \\ &= -\frac{2\gamma}{m} E(t) \Delta t + \frac{\Gamma}{2m} \Delta t + \sqrt{\frac{2E(t)}{m}} B \end{aligned}$$

qui correspond à la prescription de Itô (comme toujours dans le calcul de Itô, il apparaît un terme supplémentaire  $\frac{\Gamma}{2m} \Delta t$  à la suite du changement de variable non linéaire de  $v \rightarrow E$ ).

2. si on écrit

$$\frac{v(t + \Delta t) + v(t)}{2} = \frac{1}{2} \left[ \sqrt{\frac{2E(t + \Delta t)}{m}} + \sqrt{\frac{2E(t)}{m}} \right]$$

on obtient à l'ordre  $\Delta t$

$$\begin{aligned} E(t + \Delta t) - E(t) &= (-\gamma v(t) \Delta t + B) \frac{1}{2} \left[ \sqrt{\frac{2E(t + \Delta t)}{m}} + \sqrt{\frac{2E(t)}{m}} \right] \\ &= -\frac{2\gamma}{m} E(t) \Delta t + \frac{1}{2} \left[ \sqrt{\frac{2E(t + \Delta t)}{m}} + \sqrt{\frac{2E(t)}{m}} \right] B \end{aligned}$$

qui à l'ordre  $\Delta t$  correspond à la prescription de Stratonovich.

## 8.7 Travail et chaleur pour l'équation de Langevin

Considérons une équation de Langevin avec une force qui dérive d'un potentiel  $U(q, t)$  dépendant du temps

$$m \frac{d^2 q}{dt^2} = -\frac{\partial U(q, t)}{\partial q} - \gamma \frac{dq}{dt} + \eta(t).$$

L'énergie du système au temps  $t$  est donnée par

$$E(q(t), t) = \frac{m}{2} \left( \frac{dq(t)}{dt} \right)^2 + U(q(t), t).$$

Si on procède comme dans la section 8.6 [39, 40] pour un court intervalle de temps  $\Delta t$

$$v(t + \Delta t) = v(t) - \frac{1}{m} \frac{\partial U(q(t), t)}{\partial q} \Delta t - \frac{\gamma}{m} v(t) \Delta t + \frac{B}{m}$$

on obtient en négligeant les contributions  $o(t)$

$$\begin{aligned} E(t + \Delta t) - E(t) &= m (v(t + \Delta t) - v(t)) \left( \frac{v(t + \Delta t) + v(t)}{2} \right) + \frac{\partial U(q(t), t)}{\partial q} v(t) \Delta t + \frac{\partial U(q(t), t)}{\partial t} \Delta t \\ &= \Delta Q + \Delta W . \end{aligned}$$

Le dernier terme donne le travail

$$\Delta W = \frac{\partial U(q, t)}{\partial t} \Delta t .$$

On vérifie bien que si on n'agit pas sur le système, c'est à dire lorsque  $U(q, t)$  ne dépend pas explicitement du temps, le travail fourni est nul. Le reste représente la chaleur fournie par le thermostat

$$\Delta Q = (v(t + \Delta t) - v(t)) \left( \frac{v(t + \Delta t) + v(t)}{2} \right) + \frac{\partial U(q(t), t)}{\partial q} v(t) \Delta t .$$

Si on réécrit la chaleur en fonction de  $v(t)$  seulement, on obtient (en négligeant les contributions  $o(\Delta t)$ )

$$\begin{aligned} \Delta Q &= (-\gamma v(t) \Delta t + B) v(t) + \frac{B^2}{2m} \\ &= (-\gamma v(t) \Delta t + B) v(t) + \frac{\Gamma}{2m} \Delta t . \end{aligned}$$

C'est l'expression de la chaleur (c'est bien le "travail" des forces qui représentent l'interaction avec le thermostat au sens de Itô).

Si au contraire on choisit d'écrire

$$\Delta Q = -\gamma v(t)^2 \Delta t + \frac{(v(t) + v(t + \Delta t))}{2} B$$

on obtient l'expression de la chaleur avec la prescription de Stratonovich [41, 42, 43].

On voit donc qu'avec la prescription de Strotonovich la chaleur est donnée par le travail de forces exercées par le thermostat. Avec la prescription de Itô, il faut rajouter le terme  $\frac{\Gamma}{2m} \Delta t$ .

## 8.8 Un exemple où la prescription de Itô est préférable :

Considérons un modèle simple de réaction diffusion, par exemple pour décrire le nombre d'individus contaminés lors d'une épidémie : dans ce modèle l'évolution du nombre  $n_t$  d'individus contaminés est donnée par

$$n_{t+dt} = \begin{cases} n_t + 1 & \text{avec probabilité} & \alpha n_t dt \\ n_t - 1 & \text{avec probabilité} & \beta n_t dt \\ n_t & \text{avec probabilité} & 1 - (\alpha + \beta) n_t dt \end{cases}$$

où  $dt \ll 1$ . On peut écrire l'évolution des premiers moments de  $n_t$

$$\begin{aligned} \frac{d\langle n_t \rangle}{dt} &= (\alpha - \beta) \langle n_t \rangle \\ \frac{d(\langle n_t^2 \rangle - \langle n_t \rangle^2)}{dt} &= 2(\alpha - \beta) (\langle n_t^2 \rangle - \langle n_t \rangle^2) + (\alpha + \beta) \langle n_t \rangle \end{aligned}$$

et il est alors facile de montrer que s'il y a exactement  $n_0$  individus contaminés à l'instant initial

$$\langle n_t \rangle = n_0 e^{(\alpha-\beta)t}$$

$$\langle n_t^2 \rangle - \langle n_t \rangle^2 = n_0 e^{(\alpha-\beta)t} (\alpha + \beta) \frac{e^{(\alpha-\beta)t} - 1}{\alpha - \beta} .$$

Supposons  $n_0$  grand et prenons un intervalle de temps  $\Delta t$  tel que

$$\Delta t \ll 1 \ll n_0 \Delta t$$

de façon à ce que  $1 \ll n_{\Delta t} - n_0 \ll n_0$ . On a

$$\langle n_{\Delta t} \rangle - n_0 \simeq (\alpha - \beta) n_0 \Delta t$$

$$\langle n_{\Delta t}^2 \rangle - \langle n_{\Delta t} \rangle^2 = n_0 (\alpha + \beta) \Delta t .$$

On a donc

$$n_{\Delta t} = n_0 + (\alpha + \beta) n_0 \Delta t + \sqrt{(\alpha + \beta) n_0} B$$

où  $\langle B \rangle = 0$ ,  $\langle B^2 \rangle = \Delta t$  et on a envie d'écrire

$$\frac{dn_t}{dt} = (\alpha - \beta) n_t + \sqrt{(\alpha + \beta) n_t} \eta(t)$$

où  $\eta(t)$  est un bruit blanc gaussien ( $\langle \eta(t) \rangle = 0$  ;  $\langle \eta(t) \eta(t') \rangle = \delta(t - t')$ ).

Nous allons voir maintenant ce que donnent les prescriptions de Itô et Stratonovich pour cette équation stochastique. Si on prend une fonction d'essai  $H(n)$  arbitraire et qu'on définit

$$\langle H(n) \rangle_t = \langle H(n_t) \rangle$$

on obtient, comme nous l'avons vu pour l'équation de Fokker Planck, selon la prescription de Itô

$$\frac{d\langle H(n) \rangle_t}{dt} = (\alpha - \beta) \langle n H'(n) \rangle_t + \frac{\alpha + \beta}{2} \langle n H''(n) \rangle_t$$

tandis que celle de Stratonovich donne un terme supplémentaire

$$\frac{d\langle H(n) \rangle_t}{dt} = (\alpha - \beta) \langle n H'(n) \rangle_t + \frac{\alpha + \beta}{2} \langle H'(n) \rangle_t + \frac{\alpha + \beta}{2} \langle n H''(n) \rangle_t .$$

Par ailleurs pour cet exemple simple l'équation d'évolution exacte (qui découle de la définition même du modèle) s'écrit

$$\frac{d\langle H(n) \rangle_t}{dt} = \alpha \langle n (H(n+1) - H(n)) \rangle_t + \beta \langle n (H(n-1) - H(n)) \rangle_t .$$

On voit que pour des fonctions  $H(n)$  lentement variables, la prescription de Itô donne une meilleure approximation de l'évolution exacte.

## 9 La théorie de la réponse linéaire

A cause de la nature atomique de la matière à l'échelle microscopique et de l'agitation thermique toutes les quantités physiques fluctuent. La théorie de la réponse linéaire permet de relier la variance ou les corrélations de ces fluctuations à des coefficients de réponse :

$$\text{Variance d'une fluctuation} = k_B \times \text{Coefficient de réponse}$$

ou

$$\boxed{\text{Corrélation d'une fluctuation} = k_B \times \text{Coefficient de réponse}}$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann. Ces relations sont vraies quand le système est **à l'équilibre**. Nous verrons comment elles peuvent être modifiées hors équilibre. On les appelle souvent les relations d'Einstein car c'est Einstein qui dérivait le premier des relations de ce type : une de ses motivations était de montrer qu'en mesurant des fluctuations, on pouvait déterminer la taille des atomes, ou ce qui est équivalent le nombre d'Avogadro ou encore la constante de Boltzmann.

Elles font le pont entre le terme de gauche : les fluctuations dues à la nature atomique de la matière (physique du XXI<sup>ème</sup> siècle) et un coefficient de réponse qui est une quantité macroscopique (physique du XIX<sup>ème</sup> siècle).

### 9.1 Quelques exemples

#### 1. Les fluctuations de densité d'un gaz à l'équilibre

Considérons un gaz à l'équilibre et prenons un petit volume  $v$ . A cause de l'agitation thermique, le nombre  $n$  de molécules à l'intérieur de ce volume  $v$  fluctue au cours du temps.

Nous allons voir (section 9.2) que la variance des fluctuations de ce nombre de particules est donnée par

$$\langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2 = k_B T \rho^2 \kappa(\rho) v$$

où  $T$  est la température,  $\rho$  est la densité et  $\kappa(\rho)$  est la compressibilité du gaz définie par

$$\kappa(\rho) = \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dp}$$

où  $p$  est la pression. Les fluctuations de densité sont donc reliées à un coefficient de réponse, la compressibilité, qui nous donne la façon dont la densité est modifiée par un petit changement de pression.

*Remarque :* en général pour un fluide il existe une température critique  $T_c$  au dessus de laquelle on passe continûment de la phase gazeuse à la phase liquide en variant le volume. Au dessous de  $T_c$ , la transition entre la phase gazeuse et la phase liquide est discontinue : quand on varie le volume on observe une phase de coexistence entre le liquide et la vapeur avec des densités différentes pour le liquide et pour le gaz. Lorsqu'on se rapproche de la température critique  $T_c$  et de la densité critique  $\rho_c$ , la compressibilité devient très grande (elle est infinie au point critique) ce qui provoque de très grandes fluctuations de densité. Comme l'indice optique dépend de la densité, les grandes variations de l'indice optique sont à l'origine de l'opalescence critique : au voisinage du point critique le fluide devient alors opaque comme l'ont compris Smoluchowski et Einstein au début du XX<sup>ème</sup> siècle.

2. Le bruit de Johnson Nyquist.

La tension  $V(t)$  aux bornes d'une résistance électrique ouverte fluctue au cours du temps, à cause du déplacement dû à l'agitation thermique des électrons : le va et vient des électrons à l'intérieur de résistance provoque des différences de potentiel électrique. Dans les années 20 les expériences de Johnson et la théorie de Nyquist ont permis de montrer que la variance de ces fluctuations est reliée à la résistance par la formule

$$\int_{\omega_1}^{\omega_2} \langle |V(\omega)|^2 \rangle d\omega = 4 k_B T R \int_{\omega_1}^{\omega_2} d\omega$$

qui est équivalent à dire que

$$\langle V(t)V(t') \rangle \simeq 2kT R \delta(t - t') .$$

On voit ici encore que les corrélations d'une quantité, ici la tension, qui fluctue sont reliées à un coefficient de réponse, ici la résistance électrique.

Pour obtenir la formule qui précède on peut considérer qu'on place aux bornes de la résistance  $R$  une capacité  $C$  et que l'évolution de la charge  $Q$  aux bornes de cette capacité est donnée par

$$R \frac{dQ}{dt} = -\frac{Q}{C} + \eta(t)$$

où  $\eta(t)$  est un bruit blanc dû à l'agitation thermique

$$\langle \eta(t)\eta(t') \rangle = \Gamma \delta(t - t') .$$

Il est alors facile de calculer

$$Q(t) = \frac{1}{R} \int_{-\infty}^t d\tau \exp\left(-\frac{t-\tau}{RC}\right) \eta(\tau)$$

ce qui donne

$$\langle Q \rangle = 0 \quad ; \quad \langle Q^2 \rangle = \frac{\Gamma C}{2R} .$$

Si on écrit que la fluctuation d'énergie  $Q^2/(2C)$  du condensateur a une distribution donnée par un poids de Boltzmann,

$$P(Q) \sim \exp\left[-\frac{Q^2}{2CkT}\right]$$

cela fixe l'amplitude du bruit

$$\frac{\langle Q^2 \rangle}{2C} = \frac{kT}{2} \quad \Rightarrow \quad \Gamma = 2kT R .$$

On en déduit alors que

$$\langle Q(t) Q(t') \rangle = kT C \exp\left[-\frac{|t-t'|}{RC}\right]$$

et donc

$$\frac{\langle Q(t) Q(t') \rangle}{C^2} = \langle V(t)V(t') \rangle = kT R \left( \frac{1}{RC} \exp\left[-\frac{|t-t'|}{RC}\right] \right) \simeq 2kT R \delta(t - t')$$

où on a remplacé le terme entre parenthèses par une fonction  $\delta$  (en supposant que l'échelle de temps sur laquelle on observe les fluctuations de  $V(t)$  est beaucoup plus grande que  $RC$  ou simplement en prenant la limite  $C \rightarrow 0$ ).

### 3. La conductivité thermique

Pour un système en contact avec deux thermostats à des températures  $T_1$  et  $T_2$ , si on se place dans le régime stationnaire et qu'on appelle  $Q$  la quantité de chaleur fournie par le thermostat à la température  $T_1$  pendant un temps  $t$ , on a pour un temps  $t$  long

$$\begin{aligned} \frac{\langle Q \rangle}{t} &= (T_1 - T_2) D && \text{pour } T_1 - T_2 \text{ petit} \\ \frac{\langle Q^2 \rangle}{t} &= 2 k T^2 D && \text{pour } T_1 = T_2 = T . \end{aligned}$$

Une fois encore on voit que le coefficient de réponse  $D$  qui nous donne le courant d'énergie dû à une petite différence de température se retrouve dans les fluctuations de courant à l'équilibre. Cette relation que nous dériverons un peu plus tard (section 9.5) peut se réécrire sous la forme d'une formule de Green-Kubo :

$$D = \frac{1}{2k T^2} \int d\tau \langle J(0) J(\tau) \rangle_{\text{équilibre}}$$

qui relie la conductance thermique  $D$  aux fluctuations de courant d'énergie  $J(t)$  à l'équilibre. En effet on a

$$\begin{aligned} Q &= \int_0^t J(t') dt' \\ \langle Q^2 \rangle &= \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \langle J(t') J(t'') \rangle \end{aligned}$$

et dans un régime stationnaire, comme  $\langle J(t') J(t'') \rangle = \langle J(0) J(t'' - t') \rangle$  on peut écrire

$$\langle Q^2 \rangle = \int_{-t}^t (t - |\tau|) \langle J(0) J(\tau) \rangle d\tau$$

Pour un système à l'équilibre, le courant moyen  $\langle J \rangle = 0$ . Si on suppose que les corrélations de courant décroissent suffisamment vite pour que  $\int_{-\infty}^{\infty} |\tau| \langle J(0) J(\tau) \rangle d\tau < \infty$  on obtient la formule de Green-Kubo en prenant la limite  $t \rightarrow \infty$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle Q^2 \rangle}{t} = \int_{-\infty}^{\infty} \langle J(0) J(\tau) \rangle d\tau .$$

## 9.2 Corrélations à temps égaux

Les relations d'Einstein sont particulièrement faciles à dériver pour les corrélations à temps égaux.

### 1. L'énergie

A l'équilibre l'énergie moyenne est donnée par

$$\langle E(\mathcal{C}) \rangle = \frac{\sum_{\mathcal{C}} E(\mathcal{C}) e^{-\beta E(\mathcal{C})}}{\sum_{\mathcal{C}} e^{-\beta E(\mathcal{C})}} .$$

Si on dérive par rapport à  $\beta$  on obtient

$$\frac{d\langle E(\mathcal{C}) \rangle}{d\beta} = -(\langle E(\mathcal{C})^2 \rangle - \langle E(\mathcal{C}) \rangle^2)$$

qui peut se réécrire

$$\langle E(\mathcal{C})^2 \rangle - \langle E(\mathcal{C}) \rangle^2 = kT^2 \frac{d\langle E \rangle}{dT}$$

On voit que la variance des fluctuations d'énergie est égale, à un facteur près, à la chaleur spécifique  $\frac{d\langle E \rangle}{dT}$  qui est la réponse de l'énergie à un petit changement de température.

## 2. Le nombre de particules

De la même façon les fluctuations de densité sont reliées à la réponse à un petit changement de potentiel chimique : si  $N$  est le nombre de particules on a

$$\langle N \rangle = \frac{\sum_{\mathcal{C}} N(\mathcal{C}) e^{-\beta E(\mathcal{C}) + \beta \mu N(\mathcal{C})}}{\sum_{\mathcal{C}} e^{-\beta E(\mathcal{C}) + \beta \mu N(\mathcal{C})}}$$

et en dérivant par rapport au potentiel chimique  $\mu$  on obtient

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = kT \frac{d\langle N \rangle}{d\mu} .$$

*Remarque :*

Pour un grand système, dont l'énergie libre  $F$  est extensive, c'est à dire de la forme

$$F = V f\left(\frac{N}{V}\right)$$

la pression, le potentiel chimique et la compressibilité sont donnés par

$$\begin{aligned} p &= -\frac{dF}{dV} = \rho f'(\rho) - f(\rho) \\ \mu &= \frac{dF}{dN} = f'(\rho) \\ \kappa(\rho) &\equiv \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dp} = \frac{1}{\rho^2 f''(\rho)} \end{aligned}$$

en fonction de la densité  $\rho = N/V$ . On a donc

$$\frac{d\rho}{d\mu} = \frac{1}{f''(\rho)} = \rho^2 \kappa(\rho)$$

qui permet d'établir

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = kT \rho^2 \kappa(\rho) V .$$

*Remarque :* que la variance de l'énergie soit proportionnelle à la chaleur spécifique, que la variance du nombre de particules soit proportionnelle à la compressibilité, nous dit qu'à l'équilibre, la chaleur spécifique ou la compressibilité doivent forcément être positives

$$\frac{d\langle E \rangle}{dT} \geq 0 \quad ; \quad \kappa(\rho) \geq 0 .$$

Cela nous dit aussi que pour un grand système de volume  $V$  les fluctuations d'énergie, du nombre de particules, ou de tout autre observable extensive sont en général d'ordre  $V^{\frac{1}{2}}$

$$E - \langle E \rangle \sim V^{\frac{1}{2}} \quad ; \quad N - \langle N \rangle \sim V^{\frac{1}{2}}$$

avec comme exception notoire les points critiques où les coefficients de réponse (chaleur spécifique, compressibilité, susceptibilité magnétique, ... ) divergent et où les fluctuations dépendent le plus souvent du volume avec une loi de puissance différente de  $1/2$ .

### 3. Le cas général

Si on ajoute à l'énergie de chaque configuration un petit terme  $-X B(\mathcal{C})$

$$E_X(\mathcal{C}) = E_0(\mathcal{C}) - X B(\mathcal{C})$$

on peut établir de la même façon que précédemment :

$$\langle A(\mathcal{C}) B(\mathcal{C}) \rangle_0 - \langle A(\mathcal{C}) \rangle_0 \langle B(\mathcal{C}) \rangle_0 = kT \left. \frac{d\langle A(\mathcal{C}) \rangle_X}{dX} \right|_{X=0}$$

où  $A$  est une observable quelconque. Une fois encore la réponse de  $A$  à une petite force  $X$  est donnée par la corrélation de  $A$  avec la quantité  $B$  conjuguée à la force  $X$ .

### 4. Le théorème fondamental de la sélection naturelle

Dans les années 30 le biologiste et statisticien Ronald Fisher montra que la fécondité d'une population augmente en moyenne comme la variance de la fécondité. Ce théorème montre que la fécondité d'une population augmente même en l'absence de mutations. Le résultat de Fisher s'obtient d'une manière très semblable au calcul qui précède de la variance de l'énergie ou du nombre de particules.

Le point de départ est de considérer un modèle où le nombre d'individus  $n_i$ , dont la fécondité est  $\sigma_i$ , évolue selon

$$\frac{dn_i}{dt} = \sigma_i n_i$$

et de supposer que la fécondité  $\sigma_i$  se transmet parfaitement à la descendance sans être modifiée. Il est alors facile de voir que l'évolution de la fécondité moyenne

$$\langle \sigma \rangle = \frac{\sum_i n_i \sigma_i}{\sum_i n_i}$$

est donnée par la variance de cette fécondité

$$\frac{d\langle \sigma \rangle}{dt} = \langle \sigma^2 \rangle - \langle \sigma \rangle^2$$

ce qui constitue le théorème fondamental de la sélection naturelle. Il est remarquable que la réponse de la fécondité à une évolution temporelle est donnée par la variance de cette fécondité un peu comme la dérivée de l'énergie par rapport à la température était donnée par la variance de cette énergie.

## 9.3 Théorème de fluctuation dissipation

Considérons un système soumis à une petite force  $F_t$  dépendant du temps. L'énergie d'une configuration est donnée par

$$E_t(\mathcal{C}) = E_0(\mathcal{C}) - F_t B(\mathcal{C})$$

où  $B(\mathcal{C})$  est la quantité conjuguée à la force  $F_t$ .

1. Corrélations à temps inégaux pour  $F_t = 0$

En l'absence de force ( $F_t = 0$ ) la probabilité  $P_{t-t'}(\mathcal{C}|\mathcal{C}')$  de trouver le système dans une configuration  $\mathcal{C}$  au temps  $t$  sachant qu'il se trouvait dans une configuration  $\mathcal{C}'$  au temps  $t'$  ne dépend que de la différence de temps  $t - t'$ .

A l'équilibre la fonction de corrélation entre deux observables  $A$  et  $B$  à des temps  $t$  et  $t'$  est

$$\begin{aligned}\langle A_t B_{t'} \rangle_0 &= \sum_{\mathcal{C}} \sum_{\mathcal{C}'} A(\mathcal{C}) P_{t-t'}(\mathcal{C}|\mathcal{C}') B(\mathcal{C}') P_{\text{eq}}(\mathcal{C}') \\ &= \sum_{\mathcal{C}} \sum_{\mathcal{C}'} A(\mathcal{C}) P_{t-t'}(\mathcal{C}|\mathcal{C}') B(\mathcal{C}') \frac{e^{-\beta E_0(\mathcal{C}')}}{Z_0}\end{aligned}$$

où  $\langle \cdot \rangle_0$  indique une moyenne effectuée quand  $F_t = 0$ . La fonction de corrélation connexe définie par

$$C_{A,B}(t-t') = \langle A_t B_{t'} \rangle_0 - \langle A_t \rangle_0 \langle B_{t'} \rangle_0$$

ne dépend elle aussi que de la différence de temps  $t - t'$  si à l'instant initial  $t'$  le système est à l'équilibre.

2. Coefficient de réponse à temps inégaux

On peut définir le coefficient  $\chi_{A,B}(t-t')$  de réponse à l'équilibre en écrivant à l'ordre linéaire dans la force  $F_t$

$$\langle A_t \rangle_F - \langle A \rangle_0 = \int_{-\infty}^t \chi_{A,B}(t-t') F_{t'} dt' + o(F) .$$

3. La relation de Kubo [44] (le théorème de fluctuation dissipation)

Le théorème de fluctuation dissipation donne une relation entre la fonction de corrélation  $C_{A,B}$  et le coefficient de réponse  $\chi_{A,B}$

$$C_{A,B}(t) = kT \int_t^{\infty} \chi_{A,B}(t') dt' .$$

Pour établir cette relation il suffit de supposer que le système est **à l'équilibre** : plaçons nous dans le cas particulier où

$$F_t = \begin{cases} F & \text{pour } t < 0 \\ 0 & \text{pour } t > 0 . \end{cases}$$

Comme la force  $F_t$  ne varie pas pour  $t < 0$ , on sait que jusqu'à l'instant 0 le système se trouve dans une configuration  $\mathcal{C}'$  avec une probabilité

$$P_{\text{eq},F}(\mathcal{C}') = \frac{e^{-\beta E_0(\mathcal{C}') + \beta F B(\mathcal{C}')}}{\sum_{\mathcal{C}'} e^{-\beta E_0(\mathcal{C}') + \beta F B(\mathcal{C}')}} .$$

On en déduit que

$$\begin{aligned}\langle A_t \rangle_F &= \sum_{\mathcal{C}} \sum_{\mathcal{C}'} A(\mathcal{C}) P_t(\mathcal{C}|\mathcal{C}') \frac{e^{-\beta E_0(\mathcal{C}') + \beta F B(\mathcal{C}')}}{\sum_{\mathcal{C}''} e^{-\beta E_0(\mathcal{C}'') + \beta F B(\mathcal{C}'')}} \\ &= \langle A \rangle_0 + \beta F \left( \langle A_t B_0 \rangle_0 - \langle A \rangle_0 \langle B \rangle_0 \right) + o(F) .\end{aligned}$$

Par ailleurs en utilisant les coefficients de réponse, on a

$$\langle A_t \rangle_F = \langle A \rangle_0 + F \int_t^\infty \chi_{A,B}(t') dt' .$$

En comparant les deux expressions ci dessus de  $\langle A_t \rangle_F$  on aboutit au théorème de fluctuation dissipation.

## 9.4 L'exemple de l'équation de Langevin

Si on reprend l'exemple de l'équation de Langevin pour le mouvement brownien,

$$m \frac{dv}{dt} = -\gamma v + \eta(t) + F_t$$

où  $\eta(t)$  est un bruit blanc et  $F_t$  est une petite force dépendant du temps, l'énergie correspondante est

$$E_t = \frac{m}{2} \left( \frac{dq}{dt} \right)^2 - q F_t .$$

Ici la quantité  $B$  conjuguée à la force  $F_t$  est la position  $q$  .

Prenons le cas où  $A = v$  et  $B = q$ . On a vu qu'en l'absence de force ( $F_t = 0$ ),

$$v(t) = \frac{1}{m} \int_{-\infty}^t e^{-\frac{\gamma}{m}(t-t')} \eta(t') dt'$$

et que la corrélation de vitesse est donnée par

$$\langle v(t) v(t') \rangle = \frac{kT}{m} e^{-\frac{\gamma}{m}|t-t'|} .$$

En intégrant sur le temps  $t'$  on obtient la corrélation entre la vitesse  $v(t)$  et la position  $q(t')$

$$C_{A,B}(t-t') = \langle v(t) q(t') \rangle_c = \int_{-\infty}^{t'} \langle v(t) v(t'') \rangle dt'' = \frac{kT}{\gamma} e^{-\frac{\gamma}{m}|t-t'|} .$$

Par ailleurs pour une petite force  $F_t$  on a

$$\langle v(t) \rangle = \frac{1}{m} \int_{-\infty}^t e^{-\frac{\gamma}{m}(t-t')} F_{t'} dt' = \int_{-\infty}^t \chi_{A,B}(t-t') F_{t'} dt'$$

d'où

$$\chi_{A,B}(t) = \frac{1}{m} e^{-\frac{\gamma}{m}|t|} .$$

On vérifie bien dans cet exemple la relation

$$C_{AB}(t) = kT \int_t^\infty \chi_{AB}(t') dt'$$

entre  $C_{A,B}(t)$  et  $\chi_{A,B}(t)$  prévue par le théorème de fluctuation dissipation.

## 9.5 Fluctuations de courant

Considérons un système isolé composé de deux parties. Une partie gauche et une partie droite (ces parties communiquent de manière arbitraire). On appelle  $N_R(\mathcal{C})$  le nombre de particules dans la partie droite du système et on considère une énergie de la forme

$$E(\mathcal{C}) = E_0(\mathcal{C}) - V_t N_R(\mathcal{C}) .$$

Si le potentiel  $V_t$  varie au cours du temps, cela est évidemment suivi par une variation du nombre  $N_R$  moyen de particules dans la partie droite.

Supposons que le système est à l'équilibre avec  $V_t = 0$  pour  $t < 0$  et qu'au temps  $t = 0$ , on branche le potentiel  $V$

$$V_t = \begin{cases} 0 & \text{pour } t < 0 \\ V & \text{pour } t > 0 . \end{cases}$$

La réponse du nombre de particules  $N_R$  à ce changement de potentiel est donnée par

$$\langle N_R(t) \rangle_V = \langle N_R(t) \rangle_0 + V \int_0^t \chi(t') dt'$$

Le théorème de fluctuation dissipation nous dit que

$$\int_t^\infty \chi(t') dt' = \beta \left[ \langle N_R(t) N_R(0) \rangle_0 - \langle N_R(t) \rangle_0 \langle N_R(0) \rangle_0 \right] .$$

En particulier

$$\int_0^\infty \chi(t') dt' = \beta \left[ \langle N_R(0)^2 \rangle_0 - \langle N_R(t) \rangle_0 \langle N_R(0) \rangle_0 \right] .$$

En faisant la différence entre ces deux expressions on obtient

$$\begin{aligned} \langle N_R(t) \rangle_V - \langle N_R(0) \rangle_V &= \beta V \left[ \langle N_R(0)^2 \rangle_0 - \langle N_R(t) N_R(0) \rangle_0 \right] \\ &= \frac{\beta V}{2} \left\langle \left( N_R(t) - N_R(0) \right)^2 \right\rangle_0 \end{aligned}$$

où on a utilisé que

$$\langle N_R(0) \rangle_V = \langle N_R(0) \rangle_0$$

car, au temps  $t = 0$ ,  $\langle N_R(0) \rangle$  ne dépend pas encore de  $V$  et que

$$\langle N_R(t)^2 \rangle_0 = \langle N_R(0)^2 \rangle_0$$

car en l'absence de potentiel le système à l'équilibre au temps  $t \leq 0$  le reste à tout temps  $t$  ultérieur.

Si  $Q$  est le nombre de particules passées de la partie gauche à la partie droite pendant le temps  $t$ , on a

$$Q = N_R(t) - N_R(0)$$

et on en déduit que

$$\langle Q \rangle_V = \frac{\beta V}{2} \langle Q^2 \rangle_0 .$$

*Remarques :*

(a) le régime stationnaire



Dans le cas où la partie droite et la partie gauche comportent des réservoirs de particules comme sur la figure, le système atteint un régime stationnaire où, pour  $t$  grand,  $\langle Q \rangle_V$  et  $\langle Q^2 \rangle_0$  augmentent linéairement avec  $t$

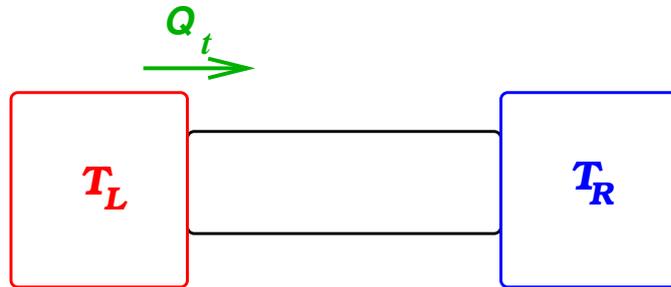
$$\langle Q \rangle_V \sim \langle Q^2 \rangle_0 \sim t.$$

On a donc pour  $V$  petit

$$\frac{\langle Q \rangle_V}{t} = \frac{\beta V}{2} \frac{\langle Q^2 \rangle_0}{t} = \frac{\beta(\mu_L - \mu_R)}{2} \frac{\langle Q^2 \rangle_0}{t}$$

où on a identifié la différence de potentiel  $V$  à une différence de potentiel chimique.

(b) Le courant d'énergie



On peut suivre le même raisonnement pour le transport d'énergie. On prend alors une énergie  $E_t(\mathcal{C})$  de la forme

$$E_t(\mathcal{C}) = E_0(\mathcal{C}) - \frac{\Delta\beta_t}{\beta} \mathcal{E}_R(\mathcal{C})$$

où  $E_0(\mathcal{C})$  est l'énergie totale du système non perturbé et  $\mathcal{E}_R(\mathcal{C})$  est l'énergie dans la partie droite du système. En procédant comme au dessus, c'est à dire en choisissant

$$\Delta\beta_t = \begin{cases} 0 & \text{pour } t < 0 \\ \Delta\beta & \text{pour } t > 0 \end{cases}$$

et en définissant  $Q$  comme

$$Q(t) = \mathcal{E}_R(t) - \mathcal{E}_R(0)$$

on arrive à

$$\langle Q \rangle_{\Delta\beta} = \frac{\Delta\beta}{2} \langle Q^2 \rangle_0$$

ce qui donne (dans limite où la différence  $\Delta\beta = \beta_R - \beta_L$  est petite) en passant de  $\beta$  à la température

$$\langle Q \rangle_{\Delta\beta} = \frac{\beta_R - \beta_L}{2} \langle Q^2 \rangle_0 = \frac{T_L - T_R}{2kT^2} \langle Q^2 \rangle_0$$

comme annoncé dans la section (9.1).

## 9.6 Retour sur l'exemple 5.4

Si on reprend l'exemple de la section 5.4 d'un système en contact avec deux thermostats, où les particules sont injectées du thermostat 1 avec un taux  $e^{-\beta_1}$  et du thermostat 2 avec un taux  $e^{-\beta_2}$  et où chaque particule injectée a une probabilité  $p$  de ressortir par l'autre thermostat (et  $1 - p$  de réintégrer son thermostat d'origine) le courant  $Q$  transféré pendant le temps  $t$  du thermostat 1 vers le thermostat 2 peut s'écrire

$$Q = \sum_{i=1}^{t/dt} y_i$$

où l'on a découpé l'intervalle de temps  $t$  en petites tranches de durée  $dt$  et où les  $y_i$  sont des variables aléatoires indépendantes qui vérifient

$$y_i = \begin{cases} 0 & \text{avec probabilité } 1 - p(e^{-\beta_1} + e^{-\beta_2}) dt \\ 1 & p e^{-\beta_1} dt \\ -1 & p e^{-\beta_2} dt . \end{cases}$$

On en déduit

$$\langle Q \rangle = \frac{t}{dt} \langle y_i \rangle = p (e^{-\beta_1} - e^{-\beta_2}) t$$

$$\langle Q^2 \rangle - \langle Q \rangle^2 = \frac{t}{dt} [\langle y_i^2 \rangle - \langle y_i \rangle^2] = p (e^{-\beta_1} + e^{-\beta_2}) t - p^2 (e^{-\beta_1} - e^{-\beta_2})^2 t dt$$

ce qui donne dans la limite  $dt \rightarrow 0$

$$\langle Q \rangle = \frac{e^{-\beta_1} - e^{-\beta_2}}{e^{-\beta_1} + e^{-\beta_2}} (\langle Q^2 \rangle - \langle Q \rangle^2) .$$

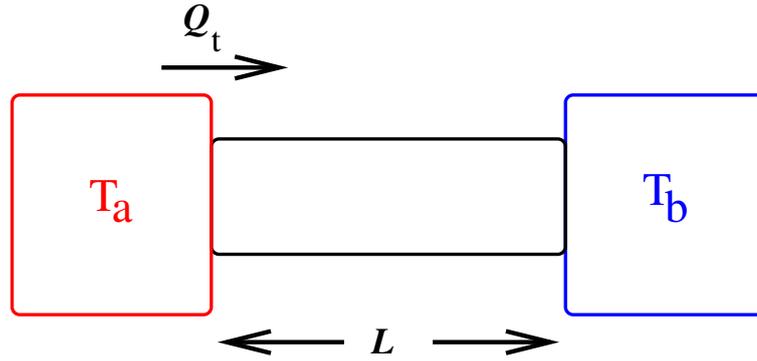
On retrouve bien la relation de fluctuation dissipation quand la différence  $\beta_2 - \beta_1$  est petite :

$$\langle Q \rangle = \frac{\beta_2 - \beta_1}{2} (\langle Q^2 \rangle - \langle Q \rangle^2) .$$

## 9.7 Les systèmes diffusifs

On parle de système diffusif lorsque les coefficients de transport décroissent comme l'inverse de la longueur du système : par exemple la loi d'Ohm prévoit une résistance proportionnelle à la longueur d'un fil électrique et donc un courant inversement proportionnel à la longueur du fil.

1. La loi de Fourier (1822)



Un système vérifie la loi de Fourier quand le courant d'énergie  $J_E$  engendré par une petite différence de température décroît comme l'inverse de la longueur  $L$  du système

$$J_E = \langle Q \rangle \simeq D_L (T_a - T_b) \quad \text{avec} \quad D_L \simeq \frac{\hat{D}}{L}$$

qu'on peut écrire comme

$$\vec{J}_E = -\hat{D} \vec{\nabla} T$$

qui est la forme habituelle de la loi de Fourier.

*Remarque :*

Montrer la loi de Fourier à partir d'un modèle microscopique n'est en général pas facile. Les modèles les plus simples (gaz parfait, solide harmonique) donnent un coefficient de transport  $D_L$  qui ne décroît pas avec  $L$  car le transport d'énergie (via les molécules du gaz parfait ou les phonons du solide harmonique) est balistique. Depuis une quinzaine d'années de nombreux efforts ont été consacrés à comprendre la loi de Fourier anormale [45, 46] où le coefficient de transport décroît comme une loi de puissance de la longueur avec un exposant  $\alpha \neq 1$

$$D_L \sim L^{-\alpha} .$$

Cette loi de Fourier anormale a été observée dans des simulations de différents types de modèles en basse dimension comme des gaz de sphères dures ou des solides anharmoniques et a suscité de nombreux travaux théoriques récents [47].

2. La loi de Fick (1855)

La loi de Fick joue le même rôle que la loi de Fourier pour le transport de masse. Lorsque la loi de Fick est satisfaite, le courant de particules  $J_N$  dans un système de longueur  $L$  entre deux réservoirs est donné par

$$J_N = \langle Q \rangle \simeq D_L (\rho_a - \rho_b) \quad \text{avec} \quad D_L \simeq \frac{\hat{D}}{L}$$

qui peut se réécrire sous forme vectorielle

$$\vec{J}_N = -\hat{D} \vec{\nabla} \rho .$$

Si on combine cette loi de Fick avec l'équation de conservation du nombre de particules

$$\frac{d\rho}{dt} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_N = 0$$

on obtient l'équation de diffusion

$$\frac{d\rho}{dt} = \hat{D} \Delta \rho .$$

## 9.8 Les relations de réciprocity d'Onsager [48]

Un système soumis à un gradient de température et à un gradient de potentiel chimique est traversé par un courant d'énergie et par un courant de particules. A l'ordre linéaire cela définit quatre coefficients de transport

$$\begin{aligned}\vec{J}_N &= L_{NN} \vec{\nabla} \left(-\frac{\mu}{T}\right) + L_{NE} \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T}\right) \\ \vec{J}_E &= L_{EN} \vec{\nabla} \left(-\frac{\mu}{T}\right) + L_{EE} \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T}\right).\end{aligned}$$

Il est important de noter que les forces qui apparaissent dans les gradients sont les forces conjuguées  $\vec{\nabla}(-\frac{\mu}{T})$  ou  $\vec{\nabla}(\frac{1}{T})$  aux quantités transportées (ici le nombre  $N$  de particules et l'énergie  $E$ ).

La présence de coefficients non diagonaux  $L_{NE}$  et  $L_{EN}$  est à l'origine de nombreux effets (effet Thomson, effet Seebeck, effet Peltier). Par exemple si on chauffe une barre métallique à l'un de ses bouts, cela engendre une tension aux bornes de cette barre (lorsqu'on chauffe un des bouts, la pression du gaz d'électrons augmente et cet excès de pression a tendance à déplacer les électrons ce qui provoque une différence de potentiel).

Ce que Onsager a montré en 1931 est une symétrie de ces coefficients de transport qui dans le cas de l'énergie et du nombre de particules s'écrit

$$L_{EN} = L_{NE}.$$

Plus généralement pour un système soumis à plusieurs forces  $\vec{\nabla} X_i$ , les courants des quantités conjuguées à ces forces s'écrivent à l'ordre linéaire

$$J_i = \sum_j L_{i,j} \vec{\nabla} X_j$$

et les relations d'Onsager prévoient que la matrice  $L_{i,j}$  est symétrique

$$L_{i,j} = L_{j,i}.$$

Comme nous allons le voir, pour obtenir ces relations, il faut supposer que le système est proche de l'équilibre et que les quantités considérées sont symétriques par renversement du temps (il existe une généralisation au cas de quantités antisymétriques par renversement du temps [49]).

Pour dériver les relations d'Onsager reprenons le raisonnement de la section 9.5. Considérons encore une fois un système isolé composé de deux parties, une partie gauche et une partie droite qui communiquent de manière arbitraire. Maintenant supposons à titre d'exemple que ce système contient deux espèces chimiques différentes (c'est à dire deux types de particules) libres de se déplacer entre les deux parties. On appelle  $N_1(\mathcal{C})$  et  $N_2(\mathcal{C})$  le nombre de particules de type 1 et de type 2 dans la partie droite du système et on prend une énergie de la forme

$$E(\mathcal{C}) = E_0(\mathcal{C}) - V_1(t) N_1(\mathcal{C}) - V_2(t) N_2(\mathcal{C}).$$

Si on varie  $V_1(t)$  ou/et  $V_2(t)$  au cours du temps, le nombre de particules  $N_1(t)$  et  $N_2(t)$  de chaque espèce dans la partie droite du système varie au cours du temps.

Si on choisit

$$V_1(t) = 0 \quad \text{et} \quad V_2(t) = \begin{cases} 0 & \text{pour } t < 0 \\ V_2 & \text{pour } t > 0. \end{cases}$$

c'est à dire si l'on branche le potentiel  $V_2$  au temps  $t = 0$  on obtient en utilisant le théorème de fluctuation dissipation comme on l'a fait dans la section 9.5

$$\langle N_1(t) \rangle_{V_2} - \langle N_1(0) \rangle_{V_2} = \beta V_2 \left[ \langle N_1(0) N_2(0) \rangle_0 - \langle N_1(t) N_2(0) \rangle_0 \right]$$

et

$$\langle N_2(t) \rangle_{V_2} - \langle N_2(0) \rangle_{V_2} = \beta V_2 \left[ \langle N_2(0^2) \rangle_0 - \langle N_2(t) N_2(0) \rangle_0 \right].$$

Plus généralement si on choisit

$$(V_1(t), V_2(t)) = \begin{cases} (0, 0) & \text{pour } t < 0 \\ (V_1, V_2) & \text{pour } t > 0. \end{cases}$$

cela donne à l'ordre linéaire dans les  $V$  :

$$\langle (N_1(t) - N_1(0)) \rangle_{V_1, V_2} = L_{11} V_1 + L_{12} V_2$$

$$\langle (N_2(t) - N_2(0)) \rangle_{V_1, V_2} = L_{21} V_1 + L_{22} V_2$$

où

$$L_{ij} = \beta \left[ \langle N_i(0) N_j(0) \rangle_{0,0} - \langle N_i(t) N_j(0) \rangle_{0,0} \right].$$

A partir de là il est facile de voir que la symétrie  $L_{ij} = L_{ji}$  prévue par Onsager est une simple conséquence de l'invariance des corrélations par renversement du temps pour un système à l'équilibre :

$$\langle N_i(t) N_j(t') \rangle_{0,0} = \langle N_i(t') N_j(t) \rangle_{0,0}.$$

Evidemment si au lieu de considérer la paire d'observables  $N_1(t), N_2(t)$ , on choisit deux autres observables comme par exemple le nombre  $N$  de particules et l'énergie  $E$  on aboutit à la même conclusion, c'est à dire que

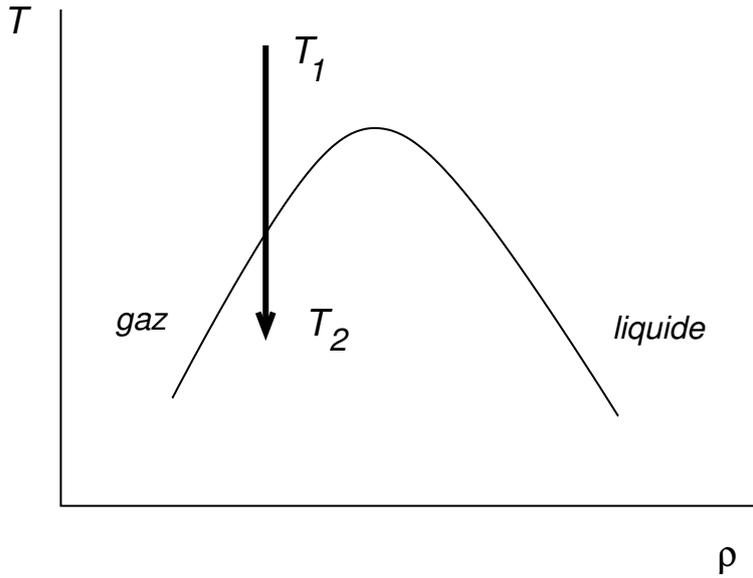
$$L_{NE} = L_{EN}$$

en utilisant l'invariance par renversement du temps.

## 9.9 Violations du théorème de fluctuation dissipation et vieillissement

Depuis une vingtaine d'années de nombreux travaux ont porté sur les problèmes de vieillissement dans les verres ou plus généralement dans des systèmes hors d'équilibre. Comme ces systèmes sont hors équilibre, le théorème de fluctuation dissipation n'a pas de raison d'être satisfait et de nombreux auteurs parlent de violations du théorème de fluctuation dissipation [50].

La situation typique est celle où un système, initialement à l'équilibre à une température  $T_1$ , est refroidi au temps  $t = 0$  à une température  $T_2$  (le refroidissement peut être instantané ou plus progressif, cela n'a pas beaucoup d'importance). Par exemple on peut partir d'un fluide homogène à l'équilibre la température  $T_1$  et le refroidir à une température  $T_2$  comme sur la figure.



Evidemment, à l'instant  $t = 0$ , le système n'est pas à l'équilibre à la nouvelle température  $T_2$ . Dans le cas de la figure l'équilibre à la température  $T_2$  donne lieu à une coexistence entre la phase liquide et la phase gazeuse (en apesanteur il y aurait une goutte sphérique de liquide flottant dans le gaz ou une bulle de gaz flottant dans le liquide selon la densité choisie). Pour atteindre ce nouvel équilibre à la température  $T_2$ , le système évolue [51] : au début se forment de très nombreuses microgouttes de liquide ou microbulles de gaz dont les tailles augmentent et le nombre diminue au cours du temps jusqu'à atteindre au bout d'un temps très long l'équilibre à la température  $T_2$ .

Tant que cet équilibre n'est pas atteint les fonctions de corrélation  $C_{A,B}(t, t')$  et les coefficients de réponse  $\chi_{A,B}(t, t')$  dépendent explicitement des deux temps  $t$  et  $t'$  et pas seulement de la différence de temps  $t - t'$ .

Le plus souvent on ne sait pas calculer exactement ces corrélations ou ces coefficients de réponse. Pour certains modèles de verres, de verres de spins ou de croissance de domaines [52] la relation de fluctuation est modifiée et devient

$$\chi_{A,B}(t, t') = \frac{X(t, t')}{kT} \frac{dC_{A,B}(t, t')}{dt'}$$

avec un coefficient multiplicatif  $X(t, t')$ . Comme à l'équilibre  $X(t, t') = 1$ , on est alors tenté d'interpréter le rapport  $T/X(t, t')$  comme une température effective [53].

Il existe assez peu de modèles pour lesquels la fonction de corrélation ou le coefficient de réponse peuvent être calculés explicitement [51]. L'un d'entre eux est le modèle d'Ising à une dimension avec une dynamique de Glauber [54, 55]. Lorsqu'on passe d'une température  $T_1 = \infty$  à une température  $T_2 = 0$  on peut calculer explicitement la fonction d'autocorrélation d'un spin à différents temps

$$C_{A,B}(t, t') = 1 - \frac{2}{\pi} \tan^{-1} \sqrt{\frac{t - t'}{2t'}}$$

et le coefficient de réponse à basse température

$$\chi_{A,B}(t, t') = \frac{1}{kT} \frac{1}{\pi \sqrt{2t'(t - t')}} .$$

On voit sur cet exemple que la fonction de corrélation ne dépend plus seulement de la différence  $t - t'$  comme ce serait le cas à l'équilibre. Au lieu de cette différence, elle dépend du rapport  $\frac{t}{t'}$  et quand la dépendance est en  $t/t'$  on parle de **vieillessement**.

Par ailleurs la relation de fluctuation dissipation

$$\chi_{A,B}(t, t') = \frac{1}{kT} \frac{dC_{A,B}(t, t')}{dt'}$$

n'est vérifiée que pour  $t - t' \ll t'$  qu'on pourrait interpréter en disant que le système est localement à l'équilibre et que sur de petites échelles de temps, les corrélations temporelles ne ressentent les corrélations spatiales que sur des distances plus petites que la taille des domaines.

## 9.10 La théorie de la réponse linéaire dans des régimes stationnaires hors d'équilibre

Une question naturelle est d'essayer de généraliser le théorème de fluctuation dissipation au cas d'un régime stationnaire. Par exemple, pour un système maintenu dans un régime stationnaire par contact avec deux sources de chaleur à des températures différentes  $T_1 \neq T_2$  on peut chercher à relier la réponse du système à une petite modulation temporelle  $\Delta T_1(t)$  de la température d'un des deux thermostats.

— Un terme supplémentaire dans le cas d'une équation de Langevin

Plusieurs articles récents [60, 58, 57, 59, 61] ont permis d'écrire des généralisations du théorème de fluctuation dissipation au cas de régimes stationnaires hors d'équilibre. Il en ressort qu'en général il y a un terme supplémentaire qui peut s'écrire sous plusieurs formes.

Pour le voir un des exemples les plus simples [56] est celui d'une équation de Langevin du type

$$\frac{d\phi}{dt} = F(\phi) + \eta(t)$$

où  $\eta(t)$  est comme précédemment un bruit blanc ( $\langle \eta(t) \rangle = 0$  et  $\langle \eta(t)\eta(t') \rangle = 2kT\delta(t - t')$ ). On peut toujours écrire pour deux temps  $t' < t$

$$\frac{d\langle \phi(t)\phi(t') \rangle}{dt} - \frac{d\langle \phi(t)\phi(t') \rangle}{dt'} = \langle F(\phi(t))\phi(t') \rangle - \langle \phi(t)F(\phi(t')) \rangle + \langle \eta(t)\phi(t') \rangle - \langle \phi(t)\eta(t') \rangle$$

D'abord, la causalité nous dit que le terme  $\langle \eta(t)\phi(t') \rangle = 0$  (car  $\phi(t')$  ne dépend que des  $\eta(t'')$  pour  $t'' < t'$ ).

De plus dans un régime stationnaire la fonction de corrélation

$$C(t - t') = \langle \phi(t)\phi(t') \rangle - \langle \phi \rangle^2$$

ne dépend que de la différence  $t - t'$ .

A l'ordre linéaire dans les  $\eta$ , on peut écrire dans le régime stationnaire

$$\langle \phi(t) \rangle_\eta = \langle \phi \rangle_0 + \int_{-\infty}^t dt' \chi(t - t') \eta(t')$$

ce qui donne

$$\langle \phi(t)\eta(t') \rangle = 2kT \chi(t - t') .$$

On en déduit donc que

$$2 \frac{dC(t - t')}{dt'} = \langle F(\phi(t))\phi(t') \rangle - \langle \phi(t)F(\phi(t')) \rangle + 2kT \chi(t - t') .$$

On voit donc qu'il y a un terme supplémentaire  $\langle F(\phi(t))\phi(t') \rangle - \langle \phi(t)F(\phi(t')) \rangle$ . Dans un régime stationnaire ce terme ne dépend que de la différence  $t - t'$  mais il est en général non

nul. Dans le cas particulier d'un système à l'équilibre il s'annule à cause de l'invariance par renversement du temps.

— Lien avec l'entropie [62, 58]

Dans un régime stationnaire on peut relier de manière générale le coefficient de réponse  $\chi$  d'une observable à la corrélation de cette observable avec un changement d'entropie. Pour le voir prenons l'exemple du régime stationnaire d'un système en contact avec deux thermostats à des températures différentes  $T_1 \neq T_2$  et supposons que l'on module la température d'un des thermostats  $T_1 \rightarrow T_1 + \Delta T_1(t)$ . La réponse d'une observable  $A$  au temps  $t$  est de la forme

$$\langle A(t) \rangle = \langle A \rangle_{T_1} + \int_{-\infty}^t dt' \chi(t-t') \Delta T_1(t') + o(\Delta T_1)$$

ce qui définit le coefficient de réponse  $\chi$ .

Si on recommence le raisonnement de la section 9.3 en se plaçant dans le cas particulier où  $\Delta T_1(t)$  est constant pour  $t < 0$  et nul pour  $t > 0$

$$\Delta T_1(t) = \begin{cases} \Delta T_1 & \text{pour } t < 0 \\ 0 & \text{pour } t > 0 . \end{cases}$$

la réponse d'une observable  $A$  s'écrit

$$\langle A(t) \rangle = \langle A \rangle_{T_1} + \Delta T_1 \int_t^{\infty} dt' \chi(t') .$$

Comme pour ce choix particulier de  $\Delta T_1(t)$ , le système est dans un régime stationnaire (correspondant à la température  $T_1 + \Delta T_1$  du thermostat pour  $t < 0$ ) il s'ensuit que

$$\begin{aligned} \langle A(t) \rangle &= \sum_{\mathcal{C}} \sum_{\mathcal{C}'} A(\mathcal{C}) P_{t-t'}(\mathcal{C}|\mathcal{C}', T_1) P_{\text{stationnaire}}(\mathcal{C}', T_1 + \Delta T_1) \\ &= \langle A \rangle_{T_1} + \Delta T_1 \sum_{\mathcal{C}} \sum_{\mathcal{C}'} A(\mathcal{C}) P_{t-t'}(\mathcal{C}|\mathcal{C}', T_1) \frac{\Delta P_{\text{st.}}(\mathcal{C}', T_1)}{\Delta T_1} \\ &= \langle A \rangle_{T_1} + \Delta T_1 \sum_{\mathcal{C}} \sum_{\mathcal{C}'} A(\mathcal{C}) P_{t-t'}(\mathcal{C}|\mathcal{C}', T_1) B(\mathcal{C}') P_{\text{st.}}(\mathcal{C}', T_1) \end{aligned}$$

où l'observable  $B(\mathcal{C})$  est définie par

$$B(\mathcal{C}) = \frac{d \log P_{\text{st.}}(\mathcal{C}, T_1)}{dT_1}$$

(et où  $P_t(\mathcal{C}|\mathcal{C}', T_1)$  est la probabilité de passer de la configuration  $\mathcal{C}'$  à la configuration  $\mathcal{C}$  pendant un temps  $t$ , lorsque  $\Delta T_1 = 0$ ). On voit ainsi qu'on peut écrire une relation de fluctuation dissipation

$$\int_t^{\infty} \chi(t') dt' = \langle A(t) B(0) \rangle_{T_1} .$$

Dans le cadre de la thermodynamique stochastique, si on associe à chaque configuration  $\mathcal{C}$  une entropie  $S(\mathcal{C}, T) = -k \log P_{\text{st.}}(\mathcal{C}, T)$ , cela permet d'interpréter l'observable  $B(\mathcal{C})$  comme un changement d'entropie dû à la perturbation  $\Delta T_1$

$$B(\mathcal{C}) = -\frac{1}{k} \frac{dS(\mathcal{C}, T_1)}{dT_1} .$$

Il existe d'autres écritures possibles [58] de cette observable  $B$ . Tout ce qui précède se généralise aisément à de petites perturbations dépendant du temps autres que  $\Delta T_1(t)$ , comme par exemple des variations du potentiel chimique d'un des réservoirs.

— La frénésie [57]

Imaginons qu'on s'intéresse à une dynamique de Markov décrite par une matrice de transition  $W(\mathcal{C}, \mathcal{C}')$  et qu'on perturbe cette dynamique

$$W(\mathcal{C}, \mathcal{C}') \rightarrow W_t(\mathcal{C}, \mathcal{C}') = W(\mathcal{C}, \mathcal{C}') e^{\epsilon_t N(\mathcal{C}, \mathcal{C}')}$$

où  $\epsilon_t$  est une petite perturbation dépendant du temps. En l'absence de la perturbation le système atteint dans la limite des temps longs un régime stationnaire et la question comme plus haut est de trouver l'expression de la réponse à la perturbation  $\epsilon_t$ .

Certains choix des matrices  $N(\mathcal{C}, \mathcal{C}')$  ne changent pas l'état stationnaire. L'observable  $B$  est alors nulle et donc le coefficient de réponse est lui aussi nul. C'est ce qui se passe en particulier si la matrice de Markov satisfait une relation de bilan détaillé

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

et que la matrice  $N(\mathcal{C}, \mathcal{C}')$  est symétrique.

Cette partie symétrique de la perturbation  $N(\mathcal{C}, \mathcal{C}')$ , appelée la frénésie car elle a pour effet (selon son signe) d'accélérer ou de ralentir les transitions entre des paires de configurations ne contribue donc pas pour un système à l'équilibre. Bien sûr hors d'équilibre elle contribue en général dans des régimes stationnaires et donne ainsi lieu à un terme supplémentaire dans la relation de fluctuation dissipation.

## 10 Grandes déviations

L'intérêt pour les grandes déviations chez les mathématiciens [63, 64, 67, 66] remonte aux travaux de Cramér dans les années 30, à ceux de Varadhan dans les années 70 et à la théorie de Freidlin et Wentzell dans les années 80. Chez les physiciens c'est surtout depuis une vingtaine d'années que l'on travaille sur les grandes déviations [68] en particulier dans le cadre du théorème de fluctuation, bien que depuis longtemps les idées des grandes déviations apparaissent en physique statistique sans forcément utiliser cette dénomination.

### 10.1 Introduction

L'objet des grandes déviations est d'estimer la probabilité d'évènements rares où le mot "rare" signifie une dépendance exponentiellement petite dans un paramètre grand comme un volume, un nombre de particules, un temps, ou l'inverse d'une température comme dans les exemples suivants :

— Les grandes déviations de densité :

pour un gaz de  $N$  particules dans un volume  $V$ , le nombre  $n$  de particules dans un sous-volume  $v$  fluctue. Dans les années 40, Chandrasekhar [69] a donné une estimation du temps nécessaire  $\tau$  pour observer une fluctuation de densité de 1% dans une sphère de rayon  $R$  pour un gaz dans des conditions ordinaires de pression et de température.

$R$	$\tau$
$1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$	$10^{-11} \text{ sec}$
$2.5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$	$1. \text{ sec}$
$3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$	$10^6 \text{ sec}$
$5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$	$10^{68} \text{ sec}$

Pour  $v$  grand on a vu (section 9.2) que les fluctuations du nombre  $n$  de particules dans le volume  $v$  autour de sa moyenne  $v\rho$  sont de la forme

$$n - v\rho \simeq \sqrt{v} \eta$$

(pour  $1 \ll v \ll V$ ) où  $\rho = N/V$  est la densité moyenne dans le volume  $V$  et  $\eta$  est une variable aléatoire gaussienne. Les fluctuations typiques de  $n$  sont donc d'ordre  $\sqrt{v}$ .

On parle de grande déviation quand les fluctuations de  $n$  sont d'ordre  $v$  et la fonction de grande déviation  $a(r)$  est définie à partir de la probabilité de  $n$  par

$$\text{Pro} \left( \frac{n}{v} = r \right) \sim e^{-v a(r)} .$$

Par exemple pour un gaz parfait de densité  $\rho$  il est facile de voir que

$$\text{Pro} \left( \frac{n}{v} = r \right) = \frac{N!}{n! (N-n)!} \left( \frac{v}{V} \right)^n \left( 1 - \frac{v}{V} \right)^{N-n} \simeq \frac{(v\rho)^n}{n!} e^{-v\rho} .$$

La fonction de grandes déviations est alors donnée par

$$a(r) = \rho - r + r \log \frac{r}{\rho} .$$

— Les grandes déviations de courant

Pour un système en contact avec deux thermostats à des températures  $T_1 \neq T_2$ , l'énergie  $Q_1$  fournie par le thermostat 1 au système pendant un temps  $t$  (suffisamment long) est typiquement

$$\frac{Q_1}{t} = j^* + \frac{\eta}{\sqrt{t}}$$

où  $j^*$  est le courant moyen et  $\eta$  est une variable aléatoire gaussienne.

Le régime de grande déviation correspond à des fluctuations où  $Q_1 = jt$  avec  $j \neq j^*$  et la fonction de grande déviation du courant  $F(j)$  est alors définie par

$$\text{Pro} \left( \frac{Q_1}{t} = j \right) \sim e^{-t F(j)} .$$

— La limite de basse température ou d'un faible bruit

Pour des dynamiques stochastiques comme une dynamique de Langevin

$$\frac{dq}{dt} = f(q) + \eta(t)$$

où  $f(q)$  est une force déterministe (qui ne dérive pas forcément d'un potentiel) et  $\eta(t)$  un bruit blanc gaussien de variance

$$\langle \eta(t) \eta(t') \rangle = \epsilon \delta(t - t') ,$$

le régime de grandes déviations correspond à la limite où  $\epsilon$  est très petit. La probabilité d'une trajectoire  $\{q(t)\}$  dans cette limite  $\epsilon \rightarrow 0$  est de la forme

$$\text{Pro}(\{q(t)\}) \sim \exp \left[ -\frac{1}{2\epsilon} \int dt \left( \frac{dq}{dt} - f(q(t)) \right)^2 \right].$$

La théorie de Freidlin Wentzell [64] permet de calculer i pour  $\epsilon$  petit des propriétés comme le quasi-potentiel  $U(q)$  défini à partir de la probabilité  $P(q)$  d'occuper une position  $q$  dans le régime stationnaire [65]

$$P(q) \sim \exp \left[ -\frac{U(q)}{\epsilon} \right]$$

en utilisant des idées qui ressemblent au principe de moindre action ou à la méthode WKB.

## 10.2 Une somme de variables aléatoires indépendantes

Le cas le plus simple du calcul d'une fonction de grande déviation est celui d'une somme de variables aléatoires indépendantes. Si on considère la somme de  $N$  variables aléatoires

$$S_N = x_1 + x_2 + \cdots + x_N$$

indépendantes (identiquement distribuées et dont la distribution décroît suffisamment vite pour que  $\langle x \rangle < \infty$  et  $\langle x^2 \rangle < \infty$ ), on sait que pour  $N$  grand

$$S_N \simeq N \langle x \rangle$$

(c'est la loi des grands nombres) et que les fluctuations de  $S_N$  autour de sa valeur moyenne sont gaussiennes avec une amplitude d'ordre  $\sqrt{N}$

$$S_N - N \langle x \rangle \simeq \sqrt{N} \eta$$

où  $\eta$  est une variable gaussienne (c'est le théorème de la limite centrale). Cela peut s'écrire

$$\text{Pro}(S_N) \sim \exp \left[ -\frac{(S_N - N \langle x \rangle)^2}{2N \sigma^2} \right] \quad \text{où} \quad \sigma^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2.$$

Le régime des grandes déviations correspond à des déviations d'ordre  $N$  et la fonction de grande déviations  $a(y)$  est définie par

$$\text{Pro} \left( \frac{S_N}{N} = y \right) \sim \exp [-N a(y)].$$

En général  $a(y)$  n'est pas quadratique (le seul cas d'une fonction  $a(y)$  quadratique est quand les variables  $x_i$  sont elles mêmes gaussiennes) et dépend de la forme précise de la distribution des variables  $x_i$ .

Par exemple pour

$$x_i = \begin{cases} 1 & \text{avec probabilité } \frac{1}{2} \\ 0 & \text{avec probabilité } \frac{1}{2} \end{cases}$$

comme quand on joue à pile ou face, on peut calculer facilement  $P(S_N)$

$$P(S_N) = \frac{N!}{S_N! (N - S_N)!} \frac{1}{2^N}$$

et en déduire, en utilisant la formule de Stirling, la fonction de grande déviation

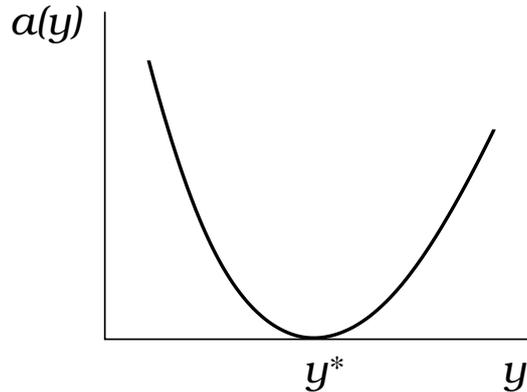
$$a(y) = \log 2 + y \log y + (1 - y) \log(1 - y)$$

qui près de son minimum  $y = 1/2$  a la forme

$$a(y) = 2 \left( y - \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{4}{3} \left( y - \frac{1}{2} \right)^4 + \dots$$

et donc s'éloigne de la forme quadratique dès qu'on s'écarte du minimum à  $y = 1/2$ .

*Remarque :*



La figure montre la forme typique d'une fonction de grande déviation  $a(y)$  : comme  $a(y) \geq 0$  le cas générique est que  $a(y)$  s'annule quadratiquement à une certaine valeur  $y^*$ . On voit que pour  $y$  proche de  $y^*$  l'approximation quadratique

$$a(y) \simeq C (y - y^*)^2$$

permet de retrouver la distribution gaussienne du théorème de la limite centrale

$$\text{Pro} \left( \frac{S_N}{N} = y \right) \sim \exp[-N a(y)] \sim \exp[-N C (y - y^*)^2] \sim \exp \left[ -\frac{C (S_N - \langle S_N \rangle)^2}{N} \right].$$

La connaissance d'une fonction de grande déviation comme  $a(y)$  (plus précisément la connaissance de son développement autour de son minimum) permet de déterminer les cumulants de la somme  $S_N$  :

$$\langle S_N \rangle = N y^*$$

$$\langle S_N^2 \rangle - \langle S_N \rangle^2 = \frac{1}{a''(y^*)} N$$

$$\langle S_N^3 \rangle - 3 \langle S_N^2 \rangle \langle S_N \rangle + 2 \langle S_N \rangle^3 = -\frac{a^{(3)}(y^*)}{a''(y^*)^3} N$$

$$\langle S_N^4 \rangle - 4 \langle S_N^3 \rangle \langle S_N \rangle - 3 \langle S_N^2 \rangle^2 + 13 \langle S_N^2 \rangle \langle S_N \rangle^2 - 6 \langle S_N \rangle^4 = \left[ 3 \frac{a^{(3)}(y^*)^2}{a''(y^*)^5} - \frac{a^{(4)}(y^*)}{a''(y^*)^4} \right] N$$

Pour des distributions quelconques des variables  $x$  on n'a pas d'expression explicite de la fonction de grande déviation  $a(y)$ . On peut cependant l'écrire sous forme paramétrique

$$\begin{aligned} a(y) &= \lambda \mu'(\lambda) - \mu(\lambda) \\ y &= \mu'(\lambda) \end{aligned}$$

où  $\mu(\lambda)$  est défini par

$$e^{\mu(\lambda)} = \int e^{\lambda x} \rho(x) dx .$$

En effet comme les  $x_i$  sont indépendants, on a

$$\langle e^{\lambda S_N} \rangle = \langle e^{\lambda x} \rangle^N = e^{N \mu(\lambda)} .$$

Par ailleurs exprimé avec la fonction de grande déviation, on a

$$\langle e^{\lambda S_N} \rangle = \int e^{\lambda N y} \text{Pro} \left( \frac{S_N}{N} = y \right) dy \sim \int e^{N(\lambda y - a(y))} dy \sim \max_y e^{N(\lambda y - a(y))}$$

ce qui montre que  $\mu(\lambda)$  est la transformée de Legendre de la fonction de grande déviation

$$\mu(\lambda) = \max_y (\lambda y - a(y)) .$$

Comme  $a(y)$  et  $\mu(\lambda)$  sont reliés par une transformation de Legendre, et que  $\mu(\lambda)$  et  $a(y)$  sont en général des fonctions convexes ( $a''(y) > 0$ ,  $\mu''(\lambda) > 0$ ), on peut aussi écrire  $a(y)$

$$a(y) = \max_{\lambda} (\lambda y - \mu(\lambda)) .$$

*Remarque* : Dans le cas plus général où la fonction génératrice d'une variable  $S_N$  (qui n'est pas forcément une somme de variables indépendantes) est de la forme

$$\sum_{S_N} e^{\lambda S_N} P(S_N) \sim e^{N \mu(\lambda)}$$

on peut à nouveau obtenir la fonction de grande déviation  $a(y)$

$$P \left( \frac{S_N}{N} = y \right) \sim e^{-N a(y)}$$

en écrivant

$$a(y) = \max_{\lambda} (\lambda y - \mu(\lambda))$$

à condition que  $\mu(\lambda)$  et  $a(y)$  soient convexes (voir le théorème de Gärtner Ellis).

### 10.3 Fluctuations de densité d'un fluide

On a défini la fonction  $a(r)$  de grande déviation de la densité d'un fluide par

$$\text{Pro} \left( \frac{n}{v} = r \right) \sim e^{-v a(r)}$$

où  $n$  est le nombre de particules dans un sous-volume  $v$ .

On peut montrer que si le fluide environnant est à la densité  $\rho$ , la fonction de grande déviation  $a(r)$  s'écrit

$$a(r) = \beta [f(r) - f(\rho) - (r - \rho) f'(\rho)]$$

où  $f(r)$  est l'énergie libre par unité de volume. On voit donc que l'énergie libre  $f(r)$  contient essentiellement la même information que la fonction de grande déviation  $a(r)$ .

Pour établir cette relation, on peut partir de

$$P(n) \sim \frac{Z_v(n) Z_{V-v}(N-n)}{Z_V(N)}$$

qu'on peut justifier quand les interactions sont de courte portée (car on a négligé des termes de surface) et utiliser l'extensivité de l'énergie libre pour un grand système

$$F_V(N) = -kT \log Z_V(N) = V f\left(\frac{N}{V}\right).$$

On en déduit alors

$$\text{Pro}\left(\frac{n}{v} = r\right) \sim \exp\left[-\beta\left(vf\left(\frac{n}{v}\right) + (V-v)f\left(\frac{N-n}{V-v}\right) - Vf\left(\frac{N}{V}\right)\right)\right]$$

qui devient pour  $N = V\rho$ ,  $n = vr$  et  $v \ll V$

$$P(n) \sim \exp\left[-v\beta\left(f(r) - f(\rho) - (r-\rho)f'(\rho)\right)\right]$$

comme annoncé.

Dans le cas d'un gaz parfait (classique) l'énergie libre à la température  $T$  est de la forme  $f(\rho) = kT(\rho \log \rho - \rho) + f_0(T)$  et on retrouve bien

$$a(r) = r \log\left(\frac{r}{\rho}\right) - (r - \rho)$$

que nous avons vu dans la section 10.1.

*Remarques :*

1. Des variables aléatoires corrélées :

si on découpe le volume  $v$  en petites cellules microscopiques de volume  $\Delta v$ , le nombre  $n$  de particules dans le volume  $v$  est une somme de variables aléatoires corrélées :

$$n = \sum_{i=1}^{v/\Delta v} n_i$$

où  $n_i$  est le nombre de particules dans la cellule  $i$ . A cause des interactions entre les particules les  $n_i$  sont corrélés et  $a(r)$  est ainsi un exemple de fonction de grande déviation qu'on peut calculer pour des variables corrélées.

2. Dans le cas générique,

le développement de  $a(r)$  est quadratique autour de  $r = \rho$

$$a(r) = \beta \frac{f''(\rho)}{2} (r - \rho)^2 + O(r - \rho)^3$$

(où comme on l'a vu dans la section 9.2  $f''(\rho)$  est relié à la compressibilité  $f''(\rho) = (\rho^2 \kappa(\rho))^{-1}$ ). On retrouve ainsi que les fluctuations de densité sont d'ordre  $v^{-1/2}$

$$r - \rho \sim v^{-\frac{1}{2}} \quad ; \quad n - \langle n \rangle \sim v^{\frac{1}{2}}.$$

De plus cette approximation quadratique valable dans ce régime de fluctuations  $n - \langle n \rangle \sim v^{\frac{1}{2}}$  nous indique que les fluctuations sont gaussiennes.

3. Pour un fluide au point critique,

à la température critique  $T_c$  et près de la densité critique  $\rho_c$  l'énergie libre devient une fonction non-analytique de la différence  $\rho - \rho_c$  et on a

$$a(r) \sim (r - \rho_c)^x$$

où l'exposant  $x$  est relié aux exposants critiques  $\beta$ ,  $\gamma$  ou  $\delta$  (habituels de la théorie des phénomènes critiques) par

$$x = 2 + \frac{\gamma}{\beta} = 1 + \delta .$$

On a alors

$$P\left(\frac{n}{v} = r\right) \sim e^{-v(r-\rho_c)^x}$$

Cela conduit à des fluctuations anormales de densité

$$r - \rho \sim v^{-\frac{1}{x}} \quad ; \quad n - \langle n \rangle \sim v^{1-\frac{1}{x}} = v^{\frac{\beta+\gamma}{2+\gamma}} = v^{\frac{\delta}{1+\delta}} .$$

Par exemple en champ moyen,  $\beta = 1/2, \gamma = 1$  ce qui donne  $n - \langle n \rangle \sim v^{3/4}$  et donc des fluctuations anormalement grandes (beaucoup plus grandes que le générique  $v^{1/2}$  pour  $T \neq T_c$ ).

4. La convexité de la fonction de grande déviation et de l'énergie libre :

Pour des interactions à courte portée, si on découpe le volume  $v$  en deux sous-volumes  $v_1$  et  $v_2$

$$v = v_1 + v_2$$

on peut écrire pour la probabilité d'observer  $n$  particules dans le volume  $v$  :

$$P_v(n) \sim \sum_{n_1} P_{v_1}(n_1) P_{v-v_1}(n - n_1)$$

où on a encore une fois négligé des termes de surface qui ne contribuent pas à la fonction de grande déviation. On a donc pour tout  $n_1$  et  $n_2$

$$P_v(n_1 + n_2) \gtrsim P_{v_1}(n_1) P_{v-v_1}(n_2)$$

et si on choisit

$$\frac{n_1}{v_1} = r_1 \quad ; \quad \frac{n_2}{v - v_1} = r_2 \quad ; \quad v_1 = v x$$

on a

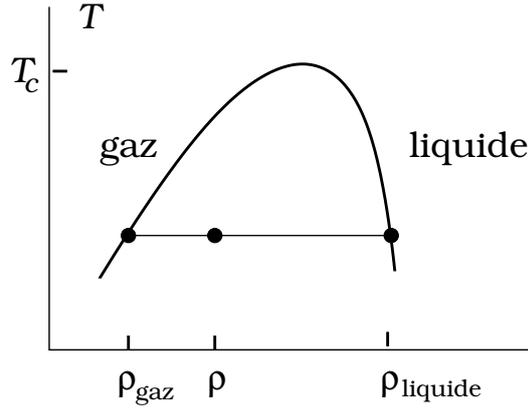
$$n_1 + n_2 = v (x r_1 + (1 - x) r_2) .$$

On en déduit que la fonction de grande déviation définie par  $P_v(n) \sim \exp[-va(n/v)]$  est convexe

$$a(x r_1 + (1 - x) r_2) \leq x a(r_1) + (1 - x) a(r_2) .$$

Cette convexité est évidemment attendue, puisqu'on a vu que  $a(r)$  est reliée à l'énergie libre dont on sait qu'elle est une fonction convexe de la densité pour un système avec des interactions à courte portée.

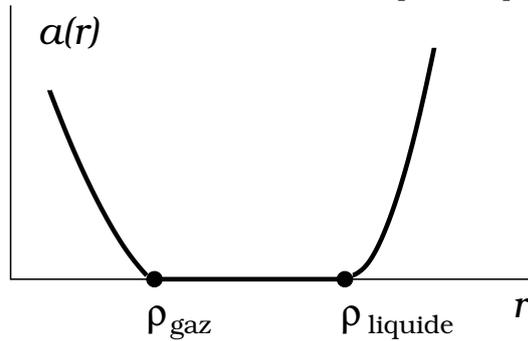
5. Dans la phase de coexistence :



au dessous de la température critique, pour des densités  $\rho$  comprises entre  $\rho_{\text{gaz}}$  et  $\rho_{\text{liquide}}$

$$\rho_{\text{gaz}} < \rho < \rho_{\text{liquide}}$$

il y a coexistence entre les deux phases, la phase liquide et la phase gazeuse. Par exemple si  $\rho$  est proche de  $\rho_{\text{gaz}}$  (et en apesanteur) il y a une goutte de liquide qui flotte dans le gaz avec une position plus ou moins quelconque. De même si  $\rho$  est proche de  $\rho_{\text{liquide}}$  il y a une bulle dans le liquide. La probabilité d'observer une densité  $r = \rho_{\text{liquide}}$  dans un petit volume  $v$  est alors d'ordre 1 (il suffit que le volume  $v$  se situe dans la goutte de liquide). De même la probabilité d'observer  $r = \rho_{\text{gaz}}$  est d'ordre 1. A cause de la convexité, on voit que la fonction de grande déviation  $a(r)$  est nulle à toutes les densités  $r$  où il y a coexistence car le volume choisi peut être à cheval sur la frontière entre la phase liquide et la phase gazeuse.



6. La convexité de la fonction de grande déviation repose de manière cruciale sur la courte portée des interactions. Pour des systèmes avec des interactions à longue portée les termes d'interaction entre deux sous systèmes ne peuvent pas être négligés et le raisonnement conduisant à la convexité de  $a(r)$  n'est plus valable. Les exemples sont nombreux de systèmes avec interactions à longue portée dont la fonction de grande déviation n'est pas convexe [70].
7. Dans un régime stationnaire hors d'équilibre :

Pour des systèmes maintenus dans un régime stationnaire hors d'équilibre par contact avec plusieurs thermostats à des températures différentes ou avec plusieurs réservoirs à des densités différentes, on peut définir comme pour les systèmes à l'équilibre la fonction de grande déviation de la densité

$$\text{Pro} \left( \frac{n}{v} = r \right) \sim e^{-v a(r)}$$

et généraliser ainsi la notion d'énergie libre pour les régimes stationnaires hors d'équilibre. La difficulté provient de ce qu'on peut proposer d'autres généralisations de la notion d'éner-

gie libre au cas des régimes stationnaires et que (contrairement au cas de l'équilibre) ces différentes généralisations ne coïncident pas entre elles.

## 10.4 La densité empirique

Une autre fonction de grande déviation de la densité que l'on peut définir est celle qui est associée à la densité empirique.

Si on observe le gaz pendant un long intervalle de temps  $t$ , le nombre de particules  $n(t)$  dans un volume  $v$  fluctue au cours du temps et on peut définir une moyenne empirique de ce nombre

$$n_{\text{empirique}}(t) = \frac{1}{t} \int_0^t n(t') dt'$$

c'est à dire une moyenne sur le temps  $t$  de ce nombre de particules. Cette moyenne empirique  $n_{\text{empirique}}(t)$  elle aussi fluctue parce que le temps  $t$  est fini. Pour un temps  $t$  suffisamment long (et un volume  $v$  quelconque) on peut définir une fonction de grande déviation  $b(r, v)$

$$\text{Pro} \left( \frac{n_{\text{empirique}}(t)}{t} = vr \right) \sim e^{-tb(r,v)} .$$

La différence avec la fonction de grande déviation  $a(r)$  est que pour  $a(r)$  on s'intéresse au nombre  $n$  de particules à un instant donné tandis qu'ici  $n_{\text{empirique}}$  est une moyenne sur un long intervalle de temps. Le plus souvent il n'y a pas de relation simple entre  $a(r)$  et  $b(r, v)$ . Par exemple pour un système à l'équilibre,  $a(r)$  peut en principe se calculer à partir des poids de Boltzmann alors que  $b(r, v)$  dépend également de la dynamique.

*Remarque :*

Il y a bien d'autres questions qu'on peut se poser dans le cadre des grandes déviations.

D'abord bien qu'il s'agisse de calculer la probabilité d'évènements rares, certains de ces évènements doivent forcément se produire (un peu comme dans le théorème de retour de Poincaré : on sait que le temps de retour est très long mais qu'il doit se produire) et on peut essayer d'estimer la distribution des temps à attendre pour les voir se réaliser. Par exemple, comme dans 10.1 étant donné une densité  $r$  dans le volume  $v$ , combien de temps faut il attendre pour observer un évènement tel que  $n > vr$  ?

On peut également s'intéresser à la façon dont ces évènements rares se produisent, par exemple l'historique de  $n(t)$  sachant qu'au temps  $t = 0$  on a une déviation  $n(0) = vr$  donnée. Un résultat remarquable dû à Onsager et Machlup [71] est que pour *un système à l'équilibre* la trajectoire  $\{n(t), t < 0\}$  (ou plus précisément la distribution de cette trajectoire) qui conduit à une certaine déviation  $n(0)$  au temps 0 est exactement la symétrique renversée du temps de la trajectoire  $\{n(t), t > 0\}$  selon laquelle la déviation relaxe vers l'équilibre.

Cette symétrie entre le passé d'une fluctuation et son futur cesse d'être vraie dans les régimes stationnaires hors d'équilibre.

## 10.5 Les grandes déviations de courant

On a déjà vu qu'un système en contact avec 2 thermostats à des températures différentes est traversé par un courant d'énergie. Si  $Q_t$  est l'énergie fournie par le thermostat 1 pendant le temps  $t$

on s'attend à ce que  $Q_t/t$  ait des fluctuations d'ordre  $t^{-1/2}$  autour de sa valeur moyenne  $j^*(T_1, T_2)$

$$\frac{Q_t}{t} - j^*(T_1, T_2) \sim \frac{1}{\sqrt{t}} \quad \text{où} \quad j^*(T_1, T_2) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle Q_t \rangle}{t} .$$

Comme pour la densité, on peut définir une fonction de grande déviation  $F(j)$  par

$$\text{Pro} \left( \frac{Q_t}{t} = j \right) \sim e^{-tF(j)}$$

et cette fonction  $F(j)$  a des propriétés très semblables à celle de la densité. Par exemple si le système a un temps caractéristique de relaxation  $t_{\text{relax}}$ , on peut découper le temps  $t$  en intervalles de temps  $\tau$  avec  $t_{\text{relax}} \ll \tau \ll t$  et  $Q_t$  apparaît comme une somme de variables indépendantes (ou plus précisément très faiblement corrélées)

$$Q_t = \sum_{i=1}^{t/\tau} q_i .$$

On en déduit alors que  $F(j)$  doit être convexe. Comme précédemment, la situation typique est celle où  $F(j)$  est quadratique près de son minimum donnant lieu à des fluctuations gaussiennes de courant.

## 10.6 L'exemple d'un point quantique

Un des exemples les plus simples pour lesquels on peut calculer la fonction de grande déviation  $F(j)$  du courant est celui d'un point quantique. Le système a deux états possibles, vide ou occupé par une seule particule (si on veut raisonner en termes de particules) ou par un seul quantum d'énergie (si on préfère parler d'échanges d'énergie). De plus il est en contact avec deux réservoirs (ou deux thermostats). Quand le système est vide, il reçoit une particule du réservoir 1 avec un taux  $\alpha_1$  et du réservoir 2 avec un taux  $\alpha_2$  et quand il est occupé il cède la particule avec un taux  $\gamma_1$  au réservoir 1 et  $\gamma_2$  au réservoir 2.

Le bilan détaillé (si on identifie la particule à un quantum d'énergie  $\epsilon = 1$ ) permet de relier la température de chaque thermostat aux paramètres  $\alpha_i$  et  $\gamma_i$

$$\alpha_1 = e^{-\beta_1} \gamma_1 \quad ; \quad \alpha_2 = e^{-\beta_2} \gamma_2 .$$

Les probabilités  $p_0(t)$  et  $p_1(t)$  de trouver le système dans l'état 0 et l'état 1 ont une évolution donnée par une matrice de Markov

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} p_0(t) \\ p_1(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\alpha_1 - \alpha_2 & \gamma_1 + \gamma_2 \\ \alpha_1 + \alpha_2 & -\gamma_1 - \gamma_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p_0(t) \\ p_1(t) \end{pmatrix} .$$

Si  $Q_t$  est le nombre de particules fournies par le thermostat 1 au système pendant le temps  $t$ , la probabilité  $P_i(Q, t)$  que  $Q_t = Q$ , et que le système soit dans l'état  $i = 0$  ou 1 au temps  $t$ , évolue selon

$$\begin{aligned} \frac{dP_0(Q, t)}{dt} &= -(\alpha_1 + \alpha_2) P_0(Q, t) + \gamma_1 P_1(Q + 1, t) + \gamma_2 P_1(Q, t) \\ \frac{dP_1(Q, t)}{dt} &= \alpha_1 P_0(Q - 1, t) + \alpha_2 P_0(Q, t) - (\gamma_1 + \gamma_2) P_1(Q, t) . \end{aligned}$$

Pour obtenir le comportement aux temps longs, il est plus facile d'utiliser les fonctions génératrices définies par

$$\tilde{P}_i(t) = \sum_Q P_i(Q, t) e^{\lambda Q} .$$

En multipliant les équations d'évolution de  $P_0$  et de  $P_1$  par  $e^{\lambda Q}$  et en sommant sur  $Q$ , on obtient les équations d'évolution des  $\tilde{P}_i$ . dont l'évolution est donnée par

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \tilde{P}_0(t) \\ \tilde{P}_1(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\alpha_1 - \alpha_2 & \gamma_1 e^{-\lambda} + \gamma_2 \\ \alpha_1 e^{\lambda} + \alpha_2 & -\gamma_1 - \gamma_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{P}_0(t) \\ \tilde{P}_1(t) \end{pmatrix} .$$

Il est clair qu'aux temps longs,

$$\langle e^{\lambda Q} \rangle \sim \tilde{P}_0(t) \sim \tilde{P}_1(t) \sim e^{\mu(\lambda)t}$$

où  $\mu(\lambda)$  est la plus grande valeur propre de la matrice de Markov déformée

$$\begin{pmatrix} -\alpha_1 - \alpha_2 & \gamma_1 e^{-\lambda} + \gamma_2 \\ \alpha_1 e^{\lambda} + \alpha_2 & -\gamma_1 - \gamma_2 \end{pmatrix} .$$

A partir de cette plus grande valeur propre  $\mu(\lambda)$  on peut obtenir comme précédemment la fonction de grande déviation  $F(j)$

$$F(j) = \max_{\lambda} [\lambda j - \mu(\lambda)]$$

ou sous forme paramétrique

$$F(j) = \lambda \mu'(\lambda) - \mu(\lambda) \quad ; \quad j = \mu'(\lambda) .$$

*Remarques :*

1. Le théorème de fluctuation :

la valeur propre  $\mu(\lambda)$  est solution de l'équation du second degré

$$\mu^2 - (\alpha_1 + \alpha_2 + \gamma_1 + \gamma_2)\mu + \alpha_1 \gamma_2 (1 - e^{\lambda}) + \alpha_2 \gamma_1 (1 - e^{-\lambda}) = 0$$

et on peut vérifier facilement que cette équation reste inchangée pour

$$\lambda \rightarrow -\lambda - \log \frac{\alpha_1 \gamma_2}{\alpha_2 \gamma_1} = -\lambda - \beta_2 + \beta_1$$

et donc que

$$\mu(\lambda) = \mu(-\lambda - \beta_2 + \beta_1) .$$

Nous verrons dans la section 11 que cette symétrie de  $\mu(\lambda)$ , qui est beaucoup plus générale, est une façon de formuler le théorème de fluctuation qui peut se réécrire si on repasse à la fonction de grande déviation (en utilisant par exemple  $F(j) = \max_{\lambda} (\lambda j - \mu(\lambda))$ )

$$F(j) = F(-j) - j(\beta_2 - \beta_1) .$$

En effet

$$\begin{aligned}
F(j) &= \max_{\lambda} [\lambda j - \mu(\lambda)] \\
&= \max_{\lambda} [\lambda j - \mu(-\lambda - \beta_2 + \beta_1)] \\
&= \max_{\lambda} [-\lambda j - \mu(\lambda - \beta_2 + \beta_1)] \\
&= \max_{\lambda} [-(\lambda + \beta_2 - \beta_1)j - \mu(\lambda)] \\
&= F(-j) - (\beta_2 - \beta_1)j
\end{aligned}$$

On peut remarquer que seules les deux températures  $T_1$  et  $T_2$  interviennent dans ces relations et que même si  $F(j)$  est une fonction compliquée de  $j$ , la différence  $F(j) - F(-j)$  est linéaire en  $j$ . A l'équilibre ( $\beta_1 = \beta_2$ ) on a bien  $F(j) = F(-j)$  qui exprime l'invariance par renversement du temps ( $P(Q_t) = P(-Q_t)$ ).

## 2. Autre mesure de $Q_t$

On peut répéter le calcul qui précède en choisissant pour  $Q_t$  le nombre de particules transférées du système vers le thermostat 2. On vérifie alors facilement que  $\langle e^{\lambda Q_t} \rangle \sim e^{\mu(\lambda)t}$  avec le même  $\mu(\lambda)$  que lorsque  $Q_t$  représentait le nombre de particules transférées du thermostat 1 au système. Cela n'est pas surprenant puisque le nombre de particules transférées du thermostat 1 au système est égal (à une unité près qui ne contribue pas à la fonction de grandes déviations) au nombre de particules transférées du système au thermostat 2.

## 3. Cas de 3 thermostats

On peut généraliser facilement le calcul au cas de 3 ou de plus de 3 thermostats et montrer qu'aux temps longs, la fonction génératrice des nombres  $Q_i$  de particules fournies par chacun des thermostats est donnée par

$$\langle e^{\lambda_1 Q_1 + \lambda_2 Q_2 + \lambda_3 Q_3} \rangle \sim e^{\mu(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3)t}$$

où  $\mu$  est la plus grande valeur propre d'une matrice de Markov  $2 \times 2$  déformée qu'il est facile d'écrire. Cela permet de calculer les corrélations des fluctuations de courant entre les différents thermostats.

## 4. Mesure empirique :

Dans le régime stationnaire les probabilités de trouver le système dans l'état 0 et dans l'état 1 sont données par

$$p_0 = \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2 + \gamma_1 + \gamma_2} \quad ; \quad p_1 = \frac{\gamma_1 + \gamma_2}{\alpha_1 + \alpha_2 + \gamma_1 + \gamma_2} .$$

Pour obtenir la probabilité d'observer sur un temps long une mesure empirique

$$q_i = \frac{t_i}{t}$$

où  $t_i$  est le temps passé dans l'état  $i$ , on peut procéder comme l'a fait plus haut pour le courant : on peut définir la fonction de grande déviation  $I(q_0, q_1)$

$$\text{Pro} \left( \frac{t_i}{t} = q_i \right) \sim e^{-I(q_0, q_1)t} .$$

Cette fonction de grande déviation peut se calculer en utilisant les fonctions génératrices ce qui permet de montrer, en adaptant à ce cas le calcul de  $\mu(\lambda)$  que nous avons fait pour le courant de particules, que

$$\langle e^{\lambda_0 t_0 + \lambda_1 t_1} \rangle \sim e^{\mu(\lambda) t}$$

où  $\mu(\lambda)$  est la plus grande valeur propre d'une matrice de Markov déformée

$$\begin{pmatrix} \lambda_0 - \alpha_1 - \alpha_2 & \gamma_1 + \gamma_2 \\ \alpha_1 + \alpha_2 & \lambda_1 - \gamma_1 - \gamma_2 \end{pmatrix}.$$

## 10.7 Mesure empirique d'un processus de Markov quelconque

La théorie de Donsker Varadhan [73] permet de généraliser les résultats de l'exemple précédent à un processus de Markov quelconque. Prenons le cas d'un processus de Markov à temps discret (la généralisation au cas d'un temps continu ne pose aucune difficulté). L'évolution de la probabilité  $P_t(\mathcal{C})$  de trouver le système dans une configuration  $\mathcal{C}$  est donnée par

$$P_{t+1}(\mathcal{C}) = \sum_{\mathcal{C}'} M(\mathcal{C}, \mathcal{C}') P_t(\mathcal{C}').$$

Si on considère un intervalle de temps  $t$ , on peut définir une mesure empirique

$$P(\mathcal{C})^{\text{empirique}} = \frac{t(\mathcal{C})}{t}$$

où  $t(\mathcal{C})$  est le temps passé dans la configuration  $\mathcal{C}$ . Cette mesure empirique fluctue au cours du temps (car les temps  $t(\mathcal{C})$  fluctuent).

En suivant la même démarche que dans l'exemple précédent on peut montrer que, pour les temps longs, la fonction génératrice des temps  $t(\mathcal{C})$

$$\left\langle \exp \left[ \sum_{\mathcal{C}} \lambda(\mathcal{C}) t(\mathcal{C}) \right] \right\rangle \sim e^{\mu(\{\lambda(\mathcal{C})\}) t}$$

où  $\mu$  est la plus grande valeur propre de la matrice déformée

$$e^{\lambda(\mathcal{C}')} M(\mathcal{C}', \mathcal{C}).$$

A partir de là on peut déterminer la fonction de grande déviation  $I(\{q(\mathcal{C})\})$  définie par

$$\text{Pro} \left( \frac{t(\mathcal{C})}{t} = q(\mathcal{C}) \right) \sim e^{-t I(\{q(\mathcal{C})\})}$$

en utilisant

$$I(\{q(\mathcal{C})\}) = \max_{\lambda(\mathcal{C})} \left[ -\mu + \sum_{\mathcal{C}} q(\mathcal{C}) \lambda(\mathcal{C}) \right]$$

ou encore sous la forme paramétrique

$$\begin{aligned} q(\mathcal{C}) &= \frac{\partial \mu}{\partial \lambda(\mathcal{C})} \\ I(\{q(\mathcal{C})\}) &= -\mu + \sum_{\mathcal{C}} \lambda(\mathcal{C}) \frac{d\mu}{d\lambda(\mathcal{C})}. \end{aligned} \quad (*)$$

*Remarque* : la matrice de Markov déformée  $e^{\lambda(\mathcal{C}')} M(\mathcal{C}', \mathcal{C})$  n'est en général pas une matrice de Markov, c'est à dire que

$$\sum_{\mathcal{C}'} e^{\lambda(\mathcal{C}')} M(\mathcal{C}', \mathcal{C}) \neq 1 .$$

En se fondant sur cette propriété des algorithmes numériques de clonage ont été développés qui permettent d'estimer des fonctions de grande déviation dans des simulations numériques [72] .

## 10.8 La fonction de grande déviation sous une forme variationnelle

On peut également écrire la fonction de grande déviation  $I$  sous une forme variationnelle [73, 74, 75] :

$$I = \max_{\{w(\mathcal{C}) > 0\}} - \sum_{\mathcal{C}} q(\mathcal{C}) \log \left( \frac{\sum_{\mathcal{C}'} M(\mathcal{C}, \mathcal{C}') w(\mathcal{C}')}{w(\mathcal{C})} \right) . \quad (**)$$

*Dérivation* : Cette forme variationnelle peut se comprendre à partir de 10.7 en partant de l'expression

$$e^\mu = \frac{\sum_{\mathcal{C}} \sum_{\mathcal{C}'} v(\mathcal{C}) e^{\lambda(\mathcal{C})} M(\mathcal{C}, \mathcal{C}') u(\mathcal{C}')}{\sum_{\mathcal{C}} v(\mathcal{C}) u(\mathcal{C})}$$

où  $v(\mathcal{C})$  et  $u(\mathcal{C})$  sont les vecteurs propres à gauche et à droite correspondant à la plus grande valeur propre  $\mu(\lambda)$  de la matrice déformée. Il est alors facile de voir que

$$q(\mathcal{C}) \equiv \frac{d\mu}{d\lambda(\mathcal{C})} = \frac{v(\mathcal{C}) u(\mathcal{C})}{\sum_{\mathcal{C}'} v(\mathcal{C}') u(\mathcal{C}')}$$

(En principe les  $u(\mathcal{C})$  et  $v(\mathcal{C})$  dépendent des  $\lambda(\mathcal{C})$  mais on peut montrer facilement par le calcul que cette dépendance s'élimine dans la formule précédente).

Par ailleurs on peut déterminer  $\lambda(\mathcal{C})$  à partir de l'équation satisfaite par  $u(\mathcal{C})$  :

$$e^\mu u(\mathcal{C}) = e^{\lambda(\mathcal{C})} \sum_{\mathcal{C}'} M(\mathcal{C}, \mathcal{C}') u(\mathcal{C}')$$

et en remplaçant dans l'expression (\*) on obtient

$$I = - \sum_{\mathcal{C}} q(\mathcal{C}) \log \left( \frac{\sum_{\mathcal{C}'} M(\mathcal{C}, \mathcal{C}') u(\mathcal{C}')}{u(\mathcal{C})} \right) .$$

où  $u(\mathcal{C})$  est le vecteur propre à droite de la matrice de Markov déformée.

La dernière étape consiste à montrer que le vecteur  $w(\mathcal{C})$  optimal dans (\*\*) est forcément un vecteur propre de la matrice déformée : si on dérive (\*\*) par rapport à  $w(\mathcal{C})$  on obtient

$$\sum_{\mathcal{C}'} \frac{q(\mathcal{C}') M(\mathcal{C}', \mathcal{C})}{\sum_{\mathcal{C}''} M(\mathcal{C}', \mathcal{C}'') w(\mathcal{C}'')} = \frac{q(\mathcal{C})}{w(\mathcal{C})}$$

et si on définit  $\alpha(\mathcal{C})$  par

$$e^{\alpha(\mathcal{C})} = \frac{w(\mathcal{C})}{\sum_{\mathcal{C}'} M(\mathcal{C}, \mathcal{C}') w(\mathcal{C}')}$$

on voit que  $w(\mathcal{C})$  est vecteur propre à droite avec la valeur propre 1 de la matrice déformée

$$e^{\alpha(\mathcal{C}')} M(\mathcal{C}', \mathcal{C}')$$

et que  $q(\mathcal{C})/w(\mathcal{C})$  est le vecteur à gauche de cette matrice

$$\sum_{\mathcal{C}'} \frac{q(\mathcal{C}')}{w(\mathcal{C}')} e^{\alpha(\mathcal{C}')} M(\mathcal{C}', \mathcal{C}) = \frac{q(\mathcal{C})}{w(\mathcal{C})} .$$

On voit donc que  $w(\mathcal{C})$  et  $q(\mathcal{C})/w(\mathcal{C})$  sont comme dans la section 10.7 les vecteurs propres à droite et à gauche d'une matrice déformée qui est la même que celle de la section 10.7 si on identifie

$$\alpha(\mathcal{C}) = \lambda(\mathcal{C}) - \mu .$$

## 10.9 Distribution de courant d'un processus de Markov quelconque

Si  $q(\mathcal{C}', \mathcal{C})$  est le nombre de sauts de la configuration  $\mathcal{C}$  vers la configuration  $\mathcal{C}'$  pendant le temps  $t$ , on peut calculer, comme on vient de le faire pour la moyenne empirique de la densité, la fonction de grande déviation

$$\text{Pro} \left( \frac{Q(\mathcal{C}', \mathcal{C})}{t} = q(\mathcal{C}', \mathcal{C}) \right) \sim e^{-tI} .$$

Si  $\mu$  est la plus grande valeur propre de la matrice déformée

$$e^{\lambda(\mathcal{C}', \mathcal{C})} M(\mathcal{C}', \mathcal{C})$$

on obtient comme précédemment

$$I = \max_{\{\lambda(\mathcal{C}', \mathcal{C})\}} \left[ -\mu + \sum_{\mathcal{C}', \mathcal{C}} \lambda(\mathcal{C}', \mathcal{C}) q(\mathcal{C}', \mathcal{C}) \right]$$

ou sous forme paramétrique

$$q(\mathcal{C}', \mathcal{C}) = \frac{d\mu}{d\lambda(\mathcal{C}', \mathcal{C})}$$

$$I = -\mu + \sum_{\mathcal{C}', \mathcal{C}} \lambda(\mathcal{C}', \mathcal{C}) \frac{d\mu}{d\lambda(\mathcal{C}', \mathcal{C})} . \quad (***)$$

*Remarque :*

comme précédemment on peut réécrire cette expression sous une autre forme [74]

$$I = \sum_{\mathcal{C}, \mathcal{C}'} q(\mathcal{C}', \mathcal{C}) \log \frac{q(\mathcal{C}', \mathcal{C})}{M(\mathcal{C}', \mathcal{C}) q(\mathcal{C})}$$

où

$$q(\mathcal{C}) = \sum_{\mathcal{C}'} q(\mathcal{C}', \mathcal{C}) = \sum_{\mathcal{C}'} q(\mathcal{C}, \mathcal{C}') . \quad (***)$$

En effet si  $v(\mathcal{C})$  et  $u(\mathcal{C})$  sont les vecteurs propres à gauche et à droite de la matrice déformée on a comme plus haut

$$e^\mu = \frac{\sum_{\mathcal{C}} \sum_{\mathcal{C}'} v(\mathcal{C}') e^{\lambda(\mathcal{C}', \mathcal{C})} M(\mathcal{C}', \mathcal{C}) u(\mathcal{C})}{\sum_{\mathcal{C}} v(\mathcal{C}) u(\mathcal{C})}$$

qui permet de montrer que

$$q(\mathcal{C}', \mathcal{C}) = \frac{d\mu}{d\lambda(\mathcal{C}', \mathcal{C})} = \frac{v(\mathcal{C}') e^{\lambda(\mathcal{C}', \mathcal{C}) - \mu} M(\mathcal{C}', \mathcal{C}) u(\mathcal{C})}{\sum_{\mathcal{C}} v(\mathcal{C}) u(\mathcal{C})}$$

et donc l'équation (\*\*\*) devient

$$I = \sum_{\mathcal{C}} q(\mathcal{C}', \mathcal{C}) \log \left( \frac{q(\mathcal{C}', \mathcal{C})}{v(\mathcal{C}') M(\mathcal{C}', \mathcal{C}) u(\mathcal{C})} \sum_{\mathcal{C}''} v(\mathcal{C}'') u(\mathcal{C}'') \right).$$

En utilisant le fait que

$$q(\mathcal{C}) = \frac{v(\mathcal{C}) u(\mathcal{C})}{\sum_{\mathcal{C}'} v(\mathcal{C}') u(\mathcal{C}')}$$

on obtient

$$I = \sum_{\mathcal{C}', \mathcal{C}} q(\mathcal{C}', \mathcal{C}) \log \left( \frac{q(\mathcal{C}', \mathcal{C})}{M(\mathcal{C}', \mathcal{C}) q(\mathcal{C})} \right) + \sum_{\mathcal{C}', \mathcal{C}} q(\mathcal{C}', \mathcal{C}) \log \frac{v(\mathcal{C})}{v(\mathcal{C}')}$$

et la dernière étape consiste à vérifier que la dernière somme est nulle grâce à la relation (\*\*\*\*).

## 11 Le théorème de fluctuation

Le théorème de fluctuation et ses multiples généralisations ont pour origine un travail de Evans, Cohen et Morris en 1993 [76], suivi par les articles de Gallavotti et Cohen en 1995 [77] (voir le cours de Ruelle publié en 1999 [23]). Ces premiers travaux concernaient les régimes stationnaires de systèmes maintenus hors d'équilibre par des thermostats déterministes [23, 80].

La généralisation à des thermostats stochastiques remonte à 1998 avec l'article de Kurchan sur l'équation de Langevin [78], ceux de Spohn et Lebowitz [41] et de Maes [79] puis de Crooks [20] qui réussit à établir une généralisation de la relation de Jarzynski permettant de retrouver le théorème de fluctuation. Plusieurs revues ont déjà été publiées sur cette version stochastique du théorème de fluctuation [?, 12, 81].

### 11.1 Le cas d'un système en contact avec deux thermostats

Ici nous allons considérer un cas particulier du théorème de fluctuation, celui d'un système en contact avec deux thermostats à des températures  $T_1$  et  $T_2$  dans un régime stationnaire hors d'équilibre. Supposons qu'on mesure l'énergie  $Q_1$  fournie par le thermostat 1 pendant une fenêtre de temps  $t$ . Si on répète cette mesure à plusieurs reprises, en choisissant par exemple des fenêtres de temps consécutives, l'énergie  $Q_1$  va fluctuer d'une mesure à l'autre. Comme nous l'avons vu dans la section 10.1, la distribution de cette énergie  $Q_1$  est donnée dans la limite des temps longs par

$$\text{Pro} \left( \frac{Q_1}{t} = j \right) \sim e^{-tF(j)}$$

où  $F(j)$  est la fonction de grande déviation du courant.

Le théorème de fluctuation établit une symétrie de la fonction de grande déviation d'un courant dans un régime stationnaire. Dans le cas du courant d'énergie d'un système en contact avec deux thermostats il s'écrit

$$F(j) - F(-j) = j \left( \frac{1}{kT_1} - \frac{1}{kT_2} \right).$$

Cette expression appelle plusieurs commentaires :

1. Comme nous le verrons plus loin dans la section 11.4 où cette relation sera démontrée, cette relation est vraie sous certaines conditions. En particulier il faut que l'énergie ne puisse pas s'accumuler indéfiniment dans le système. Cela implique que l'endroit précis où est mesurée l'énergie transférée n'a pas d'importance : on obtiendrait par exemple la même fonction de grande déviation  $F(j)$  si on considérait l'énergie  $-Q_2$  absorbée pendant le temps  $t$  par le second thermostat.
2. En général la fonction de grande déviation  $F(j)$  est compliquée et dépend de la nature du système (gaz, solide,...), de sa géométrie (longueur, forme,...), de la nature des contacts avec les thermostats. Ce qui est remarquable est que la différence  $F(j) - F(-j)$  ne dépend d'aucun de ces détails. Cette différence est **linéaire** en  $j$  avec une pente **universelle** qui ne dépend que des deux températures  $T_1$  et  $T_2$ .
3. Si  $T_1 \geq T_2$ , le théorème de fluctuation nous dit que

$$F(j) \leq F(-j) \quad \text{pour} \quad j > 0 .$$

On en déduit que

$$\frac{\langle Q_1 \rangle}{t} = \langle j \rangle = \int_0^\infty j \left[ \text{Pro} \left( \frac{Q_1}{t} = j \right) - \text{Pro} \left( \frac{Q_1}{t} = -j \right) \right] dj \geq 0$$

On retrouve bien ainsi qu'en moyenne l'énergie s'écoule de la source chaude vers la source froide. **Le second principe apparaît donc comme vrai, mais seulement en moyenne.**

4. Puisque pour  $T_1 > T_2$ , il existe des évènements en accord avec le second principe, c'est à dire des  $j > 0$  pour lesquels  $F(j) < \infty$ , le théorème de fluctuation implique que pour ces valeurs de  $j > 0$  on a aussi  $F(-j) < \infty$ . Il existe donc forcément **des évènements** avec  $j < 0$  et **qui violent** ainsi le **second principe**.
5. Une autre façon d'écrire le théorème de fluctuation est de considérer que le changement d'entropie des thermostats est donné par

$$\frac{\Delta S_{\text{thermostats}}}{k} = - \left( \frac{Q_2}{kT_2} + \frac{Q_1}{kT_1} \right) \simeq Q_1 \left( \frac{1}{kT_2} - \frac{1}{kT_1} \right) .$$

où on suppose que  $Q_2 \simeq -Q_1$  (c'est à dire que pratiquement toute l'énergie cédée par le thermostat 1 est transférée au thermostat 2 : la somme  $Q_1 + Q_2$  est l'énergie emmagasinée par le système et donc supposer que  $Q_2 \simeq -Q_1$  revient à supposer que le système ne peut pas emmagasiner une énergie infinie puisque  $Q_1$  et  $Q_2$  sont en général proportionnelles à  $t$ .)

Dans un régime stationnaire, pour les temps longs, on a

$$\Delta S_{\text{total}} \simeq \Delta S_{\text{thermostats}}$$

Nous verrons dans la section 11.4 que le théorème de fluctuation peut s'écrire sous une forme (voir la section 6.8 due à Crooks [20])

$$\frac{\text{Prob}(\Delta S_{\text{total}})}{\text{Prob}(-\Delta S_{\text{total}})} \sim \exp \left[ \frac{\Delta S_{\text{total}}}{k} \right] .$$

6. Une autre façon d'écrire le théorème de fluctuation est de considérer la fonction génératrice

$$\langle e^{\lambda Q_1} \rangle \sim e^{\mu(\lambda)t} .$$

Comme on l'a vu dans la section 10.2, on a

$$e^{\mu(\lambda)t} \sim \langle e^{\lambda Q_1} \rangle \sim \int dj \exp[t(\lambda j - F(j))] \sim \exp \left[ t \max_j (\lambda j - F(j)) \right]$$

et donc  $\mu(\lambda)$  est la transformée de Legendre de la fonction de grande déviation  $F(j)$

$$\mu(\lambda) = \max_j [\lambda j - F(j)] .$$

En utilisant alors le théorème de fluctuation  $F(j) = F(-j) + j(\beta_1 - \beta_2)$  on obtient

$$\begin{aligned} \mu(\lambda) &= \max_j (\lambda j - F(j)) = \max_j (-\lambda j - F(-j)) \\ &= \max_j (-\lambda j - F(j) - j(\beta_2 - \beta_1)) \\ &= \mu(-\lambda - \beta_2 + \beta_1) \end{aligned}$$

et donc une symétrie de la fonction  $\mu(\lambda)$

$$\mu(\lambda) = \mu(-\lambda - \beta_2 + \beta_1) .$$

C'est la relation que nous avons déjà rencontrée dans l'exemple du point quantique (section 10.6).

*Remarque :*

Si au lieu de décrire un transfert d'énergie entre deux thermostats, on s'intéresse à un courant de particules entre deux réservoirs à des potentiels chimiques  $\mu_1$  et  $\mu_2$ , le théorème de fluctuation s'écrit pour la fonction de grande déviation  $F(j)$  du courant de particules :

$$F(j) = F(-j) - j \left( \frac{\mu_1}{kT_1} - \frac{\mu_2}{kT_2} \right)$$

ou encore

$$\mu(\lambda) = \mu \left( -\lambda - \frac{\mu_1}{kT_1} + \frac{\mu_2}{kT_2} \right)$$

## 11.2 Le théorème de fluctuation permet de retrouver et de généraliser les relations de réponse linéaire

De la définition même de  $\mu(\lambda)$  on a

$$\mu(\lambda) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\log \langle e^{\lambda Q} \rangle}{t} = \lambda \frac{\langle Q \rangle}{t} + \frac{\lambda^2}{2} \frac{\langle Q^2 \rangle - \langle Q \rangle^2}{t} + \dots$$

et on voit que pour  $t \rightarrow \infty$  la connaissance de  $\mu(\lambda)$  détermine tous les cumulants

$$\begin{aligned} \mu'(0) &= \frac{\langle Q \rangle}{t} \\ \mu''(0) &= \frac{\langle Q^2 \rangle_c}{t} \equiv \frac{\langle Q^2 \rangle - \langle Q \rangle^2}{t} \\ \mu'''(0) &= \frac{\langle Q^3 \rangle_c}{t} \equiv \frac{\langle Q^3 \rangle - 3\langle Q \rangle^2 \langle Q \rangle + 2\langle Q \rangle^3}{t} \end{aligned}$$

En utilisant la symétrie de  $\mu(\lambda)$  on a pour  $\beta_2 - \beta_1$  petit

$$\mu'(0) = -\mu'(-\beta_2 + \beta_1) = -\mu'(0) + \mu''(0)(\beta_2 - \beta_1) + \dots$$

et donc

$$\mu'(0) \simeq \frac{1}{2}\mu''(0)(\beta_2 - \beta_1)$$

c'est à dire que dans la limite des temps longs

$$\frac{\langle Q \rangle}{t} = \frac{1}{2}(\beta_2 - \beta_1) \frac{\langle Q^2 \rangle_c}{t} + O(\beta_2 - \beta_1)^2$$

qui est la relation de fluctuation dissipation que nous avons vue dans la section 9.5.

Comme  $\mu(0) = 0$ , en utilisant à nouveau la symétrie  $\mu(\lambda) = \mu(-\lambda - \beta_2 + \beta_1)$ , on a

$$\begin{aligned} 0 &= \mu(-\beta_2 + \beta_1) \\ \mu'(0) &= -\mu'(-\beta_2 + \beta_1) \\ \mu''(0) &= \mu''(-\beta_2 + \beta_1) \\ \mu^{(3)}(0) &= -\mu^{(3)}(-\beta_2 + \beta_1) \end{aligned}$$

On peut évidemment pousser plus loin le développement en puissance de  $(\beta_2 - \beta_1)$  de  $\mu'(0)$  ou d'autres dérivées  $\mu^{(n)}(0)$

$$\mu'(0) = -\mu'(0) + \mu''(0)(\beta_2 - \beta_1) + \frac{\mu^{(3)}(0)}{2}(\beta_2 - \beta_1)^2 + \dots$$

$$\mu^{(3)}(0) = -\mu^{(3)}(0) + \mu^{(4)}(0)(\beta_2 - \beta_1) + \dots$$

ce qui conduit à des généralisations non linéaires de la théorie de la réponse linéaire comme par exemple

$$\frac{\langle Q \rangle}{t} = \frac{1}{2}(\beta_2 - \beta_1) \frac{\langle Q^2 \rangle_c}{t} - \frac{1}{24}(\beta_2 - \beta_1)^3 \frac{\langle Q^4 \rangle_c}{t} + O(\beta_2 - \beta_1)^5$$

(où dans l'expression précédente tous les cumulants sont des fonctions de  $\beta_1$  et  $\beta_2$ ).

### 11.3 L'équation de Langevin suramortie

Considérons l'équation de Langevin suramortie

$$\gamma \frac{dq}{dt} = F(q) + \eta(t)$$

(avec  $\langle \eta(t)\eta(t') \rangle$  et  $\Gamma = 2kT\gamma$ ) dans le cas où la force  $F(q)$  ne dérive pas forcément d'un potentiel. Par exemple on peut considérer que  $q$  représente la position d'une particule sur un cercle unité et prendre une force de la forme

$$F(q) = f - \frac{dU(q)}{dq}$$

(clairement cette force ne dérive pas d'un potentiel puisque  $\int_0^1 F(q) dq = f \neq 0$  dès que la force  $f$  est non nulle). On peut penser à  $U(q)$  comme à l'énergie interne du système et à  $f$  comme à une force extérieure.

La probabilité  $\pi(q, t)$  d'observer la position  $q$  au temps  $t$  évolue selon l'équation de Fokker Planck

$$\frac{d\pi(q, t)}{dt} = -\frac{1}{\gamma} \frac{dF(q)\pi(q, t)}{dq} + \frac{\Gamma}{2\gamma^2} \frac{d^2\pi(q, t)}{dq^2}.$$

Dans la limite des temps longs cette probabilité converge vers une distribution stationnaire  $\pi_{\text{sta}}(q)$  solution de

$$-\frac{1}{\gamma} \frac{d(F(q)\pi_{\text{sta}}(q))}{dq} + \frac{\Gamma}{2\gamma^2} \frac{d^2\pi_{\text{sta}}(q)}{dq^2} = 0.$$

On peut obtenir un expression explicite de cette probabilité stationnaire

$$\pi_{\text{sta}}(q) = B \exp\left(\frac{fq - U(q)}{kT}\right) \left[ \int_0^q \exp\left(\frac{U(q') - fq'}{kT}\right) dq' + e^{\frac{f}{kT}} \int_q^1 \exp\left(\frac{U(q') - fq'}{kT}\right) dq' \right]$$

où  $B$  est une constante de normalisation.

Dans ce régime stationnaire la probabilité d'une trajectoire  $\{q(\tau), 0 < \tau < t\}$  est de la forme

$$P(\{q(\tau)\}) \sim C \pi_{\text{sta}}(q) \exp\left[-\int_0^t \frac{(\gamma \frac{dq}{d\tau} - F(q))^2}{2\Gamma} d\tau\right].$$

Si on définit la trajectoire renversée du temps par

$$q_R(\tau) = q(t - \tau)$$

on a en utilisant le fait que  $\Gamma = 2kT\gamma$

$$\frac{P(\{q(\tau)\})}{P(\{q_R(\tau)\})} = \frac{\pi_{\text{sta}}(q(0))}{\pi_{\text{sta}}(q(t))} \exp\left[\frac{1}{kT} \int_0^t F(q(\tau)) \frac{dq(\tau)}{d\tau} d\tau\right].$$

Comme le travail de la force extérieure est donné par

$$W_{\text{fourni}} = \int_0^t f \frac{dq(\tau)}{d\tau} d\tau$$

on a

$$\int_0^t F(q(\tau)) \frac{dq(\tau)}{d\tau} d\tau = W_{\text{fourni}} + U(q(0)) - U(q(t)) = Q_{\text{dissipée}}$$

où le lien avec la chaleur dissipée dans le thermostat résulte simplement de la conservation de l'énergie.

On voit donc que

$$\frac{P(\{q(\tau)\})}{P(\{q_R(\tau)\})} = \frac{\pi_{\text{sta}}(q(0))}{\pi_{\text{sta}}(q(t))} \exp\left[\frac{Q_{\text{dissipée}}}{kT}\right].$$

Cela peut se réécrire en utilisant l'expression (en thermodynamique stochastique) de l'entropie du système

$$S_{\text{système}} = -k \log \pi_{\text{sta}}(q)$$

et

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{thermostat}} + \Delta S_{\text{système}} = \frac{Q_{\text{dissipée}}}{T} + k \log\left(\frac{\pi_{\text{sta}}(q(0))}{\pi_{\text{sta}}(q(t))}\right)$$

$$\frac{P(\{q(\tau)\})}{P(\{q_R(\tau)\})} = \exp\left[\frac{\Delta S_{\text{total}}}{k}\right].$$

(ce qui n'est rien d'autre que la relation de Crooks que nous avons vue dans la section 6.8). En sommant sur toutes les trajectoires  $q(\tau)$  qui correspondent à une certaine valeur de  $\Delta S$  on voit que

$$P(\Delta S) = \sum_{\{q(\tau)|\Delta S\}} P(\{q(\tau)\}) = \exp\left[\frac{\Delta S}{k}\right] \sum_{\{q(\tau)|\Delta S\}} P(\{q_R(\tau)\}) = \exp\left[\frac{\Delta S}{k}\right] P(-\Delta S)$$

ce qui redonne le théorème de fluctuation

$$\frac{P(\Delta S)}{P(-\Delta S)} = \exp\left[\frac{\Delta S}{k}\right]$$

*Remarque :*

Quand on adopte une description déterministe des thermostats comme dans la section 7, la démonstration du théorème de fluctuation revient à comparer le changement de volume de l'espace des phases de la dynamique directe et celui de la dynamique renversée dans le temps [76, 77, 23].

#### 11.4 Démonstration du théorème de fluctuation pour une dynamique stochastique

La démonstration du théorème de fluctuation dans le cas d'une dynamique stochastique [41] peut se faire de manière semblable à celle de la relation de Crooks [20] que nous avons vue à la section 6.8. Dans l'exemple d'un système en contact avec deux thermostats, elle repose sur une relation qui généralise la notion de bilan détaillé (voir section 4.3).

Prenons pour simplifier le cas d'une dynamique discrète dans le temps, décrite par une matrice de Markov  $M(\mathcal{C}, \mathcal{C}')$  qui représente la probabilité de sauter d'une configuration  $\mathcal{C}'$  à une configuration  $\mathcal{C}$  en un pas de temps.

Quand ce processus représente la dynamique d'un système en contact avec un seul thermostat à la température  $T$ , il vérifie la relation de bilan détaillé

$$M(\mathcal{C}', \mathcal{C}) e^{-\beta E(\mathcal{C})} = M(\mathcal{C}, \mathcal{C}') e^{-\beta E(\mathcal{C}')}$$

où  $E(\mathcal{C})$  est l'énergie du système dans la configuration  $\mathcal{C}$  et  $\beta = \frac{1}{kT}$ . On peut réécrire cette relation sous la forme

$$M_q(\mathcal{C}', \mathcal{C}) = M_{-q}(\mathcal{C}, \mathcal{C}') e^{-\beta q}$$

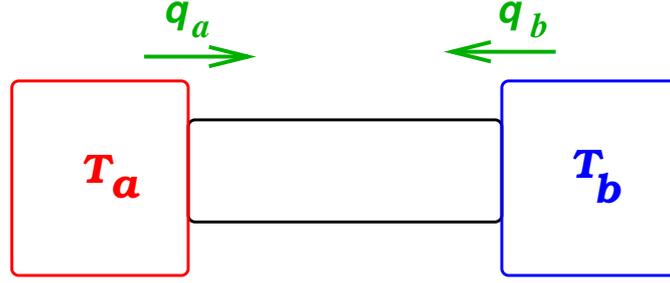
où  $q$  est l'énergie fournie par le réservoir au système lors du saut de la configuration  $\mathcal{C}$  à la configuration  $\mathcal{C}'$

$$q = E(\mathcal{C}') - E(\mathcal{C}) .$$

Pour qu'un processus de Markov représente un système en contact avec deux thermostats comme sur la figure il faut qu'il vérifie **la relation de bilan détaillé généralisée** :

$$M_{q_a, q_b}(\mathcal{C}', \mathcal{C}) = M_{-q_a, -q_b}(\mathcal{C}, \mathcal{C}') e^{-\beta_a q_a - \beta_b q_b}$$

où  $\beta_a$  et  $\beta_b$  sont les températures inverses des deux thermostats et  $q_a$  et  $q_b$  sont les énergies reçues par le système du thermostat  $a$  et du thermostat  $b$ .



Pour cette dynamique de Markov, la probabilité d'observer une trajectoire Traj

$$\text{Traj} = \{\mathcal{C}_0, \mathcal{C}_1, \mathcal{C}_2 \cdots \mathcal{C}_\tau\}$$

au cours de laquelle le système reçoit des énergies  $q_a(1), q_a(2) \cdots q_a(\tau)$  du thermostat  $a$  et  $q_b(1), q_b(2) \cdots q_b(\tau)$  du thermostat  $b$  est donnée par

$$\text{Prob}(\text{Traj}) = M_{q_a(\tau), q_b(\tau)}(\mathcal{C}_\tau, \mathcal{C}_{\tau-1}) \cdots M_{q_a(1), q_b(1)}(\mathcal{C}_1, \mathcal{C}_0) P_{\text{sta}}(\mathcal{C}_0)$$

La probabilité d'observer la trajectoire renversée

$$\widetilde{\text{Traj}} = \{\mathcal{C}_\tau, \mathcal{C}_{\tau-1}, \cdots \mathcal{C}_0\}$$

au cours de laquelle le système reçoit des énergies  $-q_a(\tau), -q_a(\tau-1) \cdots -q_a(1)$  du thermostat  $a$  et  $-q_b(\tau), -q_b(\tau-1) \cdots -q_b(1)$  du thermostat  $b$  est donnée par

$$\text{Prob}(\widetilde{\text{Traj}}) = M_{-q_a(\tau), -q_b(\tau)}(\mathcal{C}_{\tau-1}, \mathcal{C}_\tau) \cdots M_{-q_a(1), -q_b(1)}(\mathcal{C}_0, \mathcal{C}_1) P_{\text{sta}}(\mathcal{C}_\tau)$$

On en déduit alors en utilisant la relation de bilan détaillé généralisée

$$\text{Prob}(\text{Traj}) = e^{-\beta_a Q_a - \beta_b Q_b} \frac{P_{\text{sta}}(\mathcal{C}_0)}{P_{\text{sta}}(\mathcal{C}_\tau)} \text{Prob}(\widetilde{\text{Traj}})$$

où  $Q_a$  et  $Q_b$  sont les énergies fournies au système par les thermostats  $a$  et  $b$  pendant le temps  $t$

$$Q_a = q_a(1) + q_a(2) + \cdots q_a(t) \quad ; \quad Q_b = q_b(1) + q_b(2) + \cdots q_b(t)$$

Pour établir à partir de là le théorème de fluctuation, il suffit d'imposer deux conditions :

1. La somme  $Q_a + Q_b$  reste bornée :

Cela revient à dire que le système ne peut pas accumuler une énergie infinie. En effet un simple bilan d'énergie nous dit que

$$E(\mathcal{C}_t) - E(\mathcal{C}_0) = Q_a + Q_b .$$

Comme le système ne peut pas emmagasiner une énergie infinie, la différence  $E(\mathcal{C}_t) - E(\mathcal{C}_0)$  est bornée et donc

$$|Q_a + Q_b| < B$$

où  $B$  est indépendante du temps.

*Remarque :*

Il existe des exemples simples [82] pour lesquels l'énergie du système (par exemple l'énergie cinétique d'une particule) n'est pas bornée et qui ne vérifient pas le théorème de fluctuation.

2. L'autre condition est que pour toute paire  $\mathcal{C}, \mathcal{C}'$  de configurations du système le rapport  $P_{\text{sta}}(\mathcal{C})/P_{\text{sta}}(\mathcal{C}')$

$$\frac{1}{A} < \frac{P_{\text{sta}}(\mathcal{C})}{P_{\text{sta}}(\mathcal{C}')} < A .$$

Il est alors facile de voir que

$$\frac{1}{A e^{\beta_b B}} e^{(\beta_b - \beta_a) Q_a} \text{Prob}(\widetilde{\text{Traj}}) < \text{Prob}(\text{Traj}) < A e^{\beta_b B} e^{(\beta_b - \beta_a) Q_a} \text{Prob}(\widetilde{\text{Traj}}) .$$

En sommant sur toutes les trajectoires telles que  $Q_a = jt$  on en déduit que

$$\frac{1}{A e^{\beta_b B}} e^{(\beta_b - \beta_a) jt} \text{Prob}\left(\frac{Q_a}{t} = -j\right) < \text{Prob}\left(\frac{Q_a}{t} = j\right) < A e^{\beta_b B} e^{(\beta_b - \beta_a) jt} \text{Prob}\left(\frac{Q_a}{t} = -j\right) .$$

Dans la limite des temps longs, le préfacteur indépendant du temps  $A e^{\beta_b B}$  peut être ignoré au niveau des fonctions de grandes déviations

$$\text{Prob}\left(\frac{Q_a}{t} = j\right) \sim e^{-tF(j)}$$

et on obtient

$$F(j) = F(-j) - (\beta_b - \beta_a)j .$$

## 11.5 Les relations d'Onsager et leur généralisation

Le théorème de fluctuation se généralise de manière évidente au cas de plusieurs courants. Supposons par exemple qu'un système échange de l'énergie et des particules avec deux thermostats  $a$  et  $b$  et deux réservoirs  $a$  et  $b$ . Si on appelle  $Q$  la quantité d'énergie et  $N$  le nombre de particules qui traversent le système pendant le temps  $t$ , le théorème de fluctuation s'énonce alors

$$\nu(\lambda_E, \lambda_N) = \nu\left(-\lambda_E - \frac{1}{kT_b} + \frac{1}{kT_a}, -\lambda_N - \frac{\mu_a}{kT_a} + \frac{\mu_b}{kT_b}\right)$$

où  $\nu$  est définie par

$$\langle \exp[\lambda_E Q + \lambda_N N] \rangle \sim e^{\nu(\lambda_E, \lambda_N) t}$$

et  $T_a, T_b, \mu_a, \mu_b$  sont les températures et les potentiels chimiques des thermostats et des réservoirs.

Proche de l'équilibre si on pose

$$\begin{aligned} \frac{1}{kT_b} - \frac{1}{kT_a} &= \epsilon \ll 1 \\ \frac{\mu_a}{kT_a} - \frac{\mu_b}{kT_b} &= \varphi \ll 1 \end{aligned}$$

le théorème de fluctuation s'écrit

$$\nu(\lambda_E, \lambda_N) = \nu(-\lambda_E - \epsilon, -\lambda_N - \varphi)$$

Les courants moyens de d'énergie et de particules sont donnés par

$$J_E = \frac{\partial \nu}{\partial \lambda_E}(0, 0) \quad ; \quad J_N = \frac{\partial \nu}{\partial \lambda_N}(0, 0)$$

et le théorème de fluctuation nous dit que

$$J_E = \frac{\partial \nu}{\partial \lambda_E}(0, 0) = -\frac{\partial \nu}{\partial \lambda_E}(-\epsilon, -\varphi)$$

$$J_N = \frac{\partial \nu}{\partial \lambda_N}(0, 0) = -\frac{\partial \nu}{\partial \lambda_N}(-\epsilon, -\varphi)$$

Comme  $\epsilon \ll 1$  et  $\varphi \ll 1$  on en déduit à l'ordre linéaire en epsilon et  $\varphi$

$$2J_E = \epsilon \frac{\partial^2 \nu}{\partial \lambda_E^2}(0, 0) + \varphi \frac{\partial^2 \nu}{\partial \lambda_E \partial \lambda_N}(0, 0)$$

$$2J_N = \epsilon \frac{\partial^2 \nu}{\partial \lambda_E \partial \lambda_N}(0, 0) + \varphi \frac{\partial^2 \nu}{\partial \lambda_N^2}(0, 0)$$

On retrouve bien ainsi la symétrie d'Onsager  $L_{NE} = L_{EN}$  des coefficients de transport (voir section 9.8).

Comme on l'a vu dans la section 6, on pourrait pousser plus loin les développements en puissance de  $\epsilon, \varphi, \lambda_E, \lambda_N$  et obtenir ainsi des généralisations non linéaires des relations d'Onsager.

## Références

- [1] S.K. Ma *Statistical Mechanics* World Scientific 1984
- [2] Callen, H. B. (2006). *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics* John Wiley and sons
- [3] Lebowitz, J. L. (1993). Boltzmann's entropy and time's arrow. *Physics today*, 46, 32-32.
- [4] Komatsu, T. S., Nakagawa, N., Sasa, S. I., Tasaki, H. (2015). Exact equalities and thermodynamic relations for nonequilibrium steady states. *Journal of Statistical Physics*, 1-49.
- [5] Ruelle, D. P. (2003). Extending the definition of entropy to nonequilibrium steady states. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 100(6), 3054-3058.
- [6] Lieb, E. H., Yngvason, J. (2013, October). The entropy concept for non-equilibrium states. In *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences* (Vol. 469, No. 2158, p. 20130408). The Royal Society.
- [7] Gallavotti, G. (1996). Chaotic hypothesis : Onsager reciprocity and fluctuation-dissipation theorem. *Journal of Statistical Physics*, 84(5-6), 899-925.
- [8] Maes, C. communication privée
- [9] Yanxiang Zhao, Brief introduction to the thermostats
- [10] Jepps, O. G., Rondoni, L. (2010). Deterministic thermostats, theories of nonequilibrium systems and parallels with the ergodic condition. *Journal of Physics A : Mathematical and Theoretical*, 43(13), 133001.
- [11] Gantmacher, F. R. (1959). *Matrix theory*. Chelsea, New York, 21.
- [12] Seifert, U. (2012). Stochastic thermodynamics, fluctuation theorems and molecular machines. *Reports on Progress in Physics*, 75(12), 126001.
- [13] Binder, K. (1986). Introduction : Theory and "technical" aspects of Monte Carlo simulations. In *Monte Carlo Methods in Statistical Physics* (pp. 1-45). Springer Berlin Heidelberg.
- [14] Sekimoto, K. (2010). *Stochastic energetics* (Vol. 799). Springer.

- [15] Van den Broeck, C., Esposito, M. (2015). Ensemble and trajectory thermodynamics : A brief introduction. *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications*, 418, 6-16.
- [16] Jarzynski, C. (1997). Nonequilibrium equality for free energy differences. *Physical Review Letters*, 78(14), 2690.  
 Jarzynski, C. (1997). Equilibrium free-energy differences from nonequilibrium measurements : A master-equation approach. *Physical Review E*, 56(5), 5018.  
 Jarzynski, C. (2011). Equalities and inequalities : irreversibility and the second law of thermodynamics at the nanoscale. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, 2(1), 329-351.
- [17] Collin, D., Ritort, F., Jarzynski, C., Smith, S. B., Tinoco, I., Bustamante, C. (2005). Verification of the Crooks fluctuation theorem and recovery of RNA folding free energies. *Nature*, 437(7056), 231-234.
- [18] Campisi, M., Hänggi, P., Talkner, P. (2011). Colloquium : Quantum fluctuation relations : Foundations and applications. *Reviews of Modern Physics*, 83(3), 771.
- [19] Bochkov, G. N., Kuzovlev, Y. E. (1977). General theory of thermal fluctuations in nonlinear systems. *Zh. Eksp. Teor. Fiz*, 72, 238-243.  
 Bochkov, G. N., Kuzovlev, Y. E. (1981). Nonlinear fluctuation-dissipation relations and stochastic models in nonequilibrium thermodynamics : I. generalized fluctuation-dissipation theorem. *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications*, 106(3), 443-479.
- [20] Crooks, G. E. (1999). Entropy production fluctuation theorem and the nonequilibrium work relation for free energy differences. *Physical Review E*, 60(3), 2721.  
 Crooks, G. E. (2000). Path-ensemble averages in systems driven far from equilibrium. *Physical review E*, 61(3), 2361.  
 Crooks, G. E. (1998). Nonequilibrium measurements of free energy differences for microscopically reversible Markovian systems. *Journal of Statistical Physics*, 90(5-6), 1481-1487.
- [21] Hatano, T., Sasa, S. I. (2001). Steady-state thermodynamics of Langevin systems. *Physical review letters*, 86(16), 3463.
- [22] Sagawa, T., Ueda, M. (2012). Nonequilibrium thermodynamics of feedback control. *Physical Review E*, 85(2), 021104.  
 Sagawa, Takahiro, and Masahito Ueda. Generalized Jarzynski equality under nonequilibrium feedback control. *Physical Review Letters* 104.9 (2010) : 090602.  
 Parrondo, J. M., Horowitz, J. M., Sagawa, T. (2015). Thermodynamics of information. *Nature Physics*, 11(2), 131-139.
- [23] Ruelle, D. (1999). Smooth dynamics and new theoretical ideas in nonequilibrium statistical mechanics. *Journal of Statistical Physics*, 95(1-2), 393-468.
- [24] Dettmann, C. P. (2014). Diffusion in the Lorentz gas. *Communications in Theoretical Physics*, 62(4), 521.
- [25] Dorfman, J. R. (1999). *An introduction to chaos in nonequilibrium statistical mechanics* (No. 14). Cambridge University Press.
- [26] Berendsen, H. J., Postma, J. V., van Gunsteren, W. F., DiNola, A. R. H. J., Haak, J. R. (1984). Molecular dynamics with coupling to an external bath. *The Journal of chemical physics*, 81(8), 3684-3690.
- [27] Hoover, W. G. (2007). Nosé–Hoover nonequilibrium dynamics and statistical mechanics. *Molecular Simulation*, 33(1-2), 13-19.
- [28] Nosé, S. (1984). A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *The Journal of chemical physics*, 81(1), 511-519.

- [29] Hoover, W. G. (1985). Canonical dynamics : equilibrium phase-space distributions. *Physical Review A*, 31(3), 1695.
- [30] Morriss, G. P., Dettmann, C. P. (1998). Thermostats : analysis and application. *Chaos : An Interdisciplinary Journal of Nonlinear Science*, 8(2), 321-336.
- [31] Young, L. S. (2002). What are SRB measures, and which dynamical systems have them?. *Journal of Statistical Physics*, 108(5), 733-754.
- [32] Eckmann, J. P., Ruelle, D. (1985). Ergodic theory of chaos and strange attractors. *Reviews of modern physics*, 57(3), 617.
- [33] Gallavotti, G. (2014). Nonequilibrium and irreversibility. Springer. arXiv preprint arXiv :1311.6448.
- [34] Evans, D. J., Rondoni, L. (2002). Comments on the entropy of nonequilibrium steady states. *Journal of Statistical Physics*, 109(3-4), 895-920.
- [35] Ford, G. W., Kac, M., Mazur, P. (1965). Statistical mechanics of assemblies of coupled oscillators. *Journal of Mathematical Physics*, 6(4), 504-515.
- [36] Le Bellac, M. (2007). Non equilibrium statistical mechanics.
- [37] Spohn, H. (1980). Kinetic equations from Hamiltonian dynamics : Markovian limits. *Reviews of Modern Physics*, 52(3), 569.
- [38] Van Kampen, N. G. (1981). Itô versus Stratonovich. *Journal of Statistical Physics*, 24(1), 175-187.  
Van Kampen, N. G. (1992). *Stochastic processes in physics and chemistry (Vol. 1)*. Elsevier.
- [39] E. Brunet, communication privée
- [40] T. Sadhu, communication privée
- [41] Lebowitz, J. L., Spohn, H. (1999). A Gallavotti–Cohen-type symmetry in the large deviation functional for stochastic dynamics. *Journal of Statistical Physics*, 95(1-2), 333-365.
- [42] Sekimoto, K. (1998). Langevin equation and thermodynamics. *Progress of Theoretical Physics Supplement*, 130, 17-27.
- [43] Qian, H. (2001). Mesoscopic nonequilibrium thermodynamics of single macromolecules and dynamic entropy-energy compensation. *Physical Review E*, 65(1), 016102.
- [44] Kubo, R. (1966). The fluctuation-dissipation theorem. *Reports on progress in physics*, 29(1), 255.
- [45] Lepri, S., Livi, R., Politi, A. (2003). Thermal conduction in classical low-dimensional lattices. *Physics Reports*, 377(1), 1-80.
- [46] Dhar, A. (2008). Heat transport in low-dimensional systems. *Advances in Physics*, 57(5), 457-537.
- [47] Spohn, H. (2014). Nonlinear fluctuating hydrodynamics for anharmonic chains. *Journal of Statistical Physics*, 154(5), 1191-1227.
- [48] Onsager, L. (1931). Reciprocal relations in irreversible processes. I. *Physical Review*, 37(4), 405.  
Onsager, L. (1931). Reciprocal relations in irreversible processes. II. *Physical Review*, 38(12), 2265.
- [49] Pottier, N. (2012). *Physique statistique hors d'équilibre-Processus irréversibles linéaires*. EDP Sciences.

- [50] Crisanti, A., Ritort, F. (2003). Violation of the fluctuation–dissipation theorem in glassy systems : basic notions and the numerical evidence. *Journal of Physics A : Mathematical and General*, 36(21), R181.
- [51] Bray, A. J. (1994). Theory of phase-ordering kinetics. *Advances in Physics*, 43(3), 357-459.
- [52] Bouchaud, J. P., Cugliandolo, L. F., Kurchan, J., Mézard, M. (1998). Out of equilibrium dynamics in spin-glasses and other glassy systems. *Spin glasses and random fields*, 12.
- [53] Cugliandolo, L. F. (2011). The effective temperature. *Journal of Physics A : Mathematical and Theoretical*, 44(48), 483001.
- [54] Godreche, C., Luck, J. M. (2002). Nonequilibrium critical dynamics of ferromagnetic spin systems. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 14(7), 1589.
- [55] Derrida, B., Brunet, E. (2005). Chapitre 5 Le mouvement brownien et le théorème de fluctuation-dissipation. *Einstein aujourd’hui*, 203.
- [56] Cugliandolo, L. F., Kurchan, J., Parisi, G. (1994). Off equilibrium dynamics and aging in unfrustrated systems. *Journal de Physique I*, 4(11), 1641-1656.
- [57] Baiesi, M., Maes, C. (2013). An update on the nonequilibrium linear response. *New Journal of Physics*, 15(1), 013004.
- [58] Seifert, U., Speck, T. (2010). Fluctuation-dissipation theorem in nonequilibrium steady states. *EPL (Europhysics Letters)*, 89(1), 10007.
- [59] Prost, J., Joanny, J. F., Parrondo, J. M. R. (2009). Generalized fluctuation-dissipation theorem for steady-state systems. *Physical review letters*, 103(9), 090601.
- [60] Ruelle, D. (1998). General linear response formula in statistical mechanics, and the fluctuation-dissipation theorem far from equilibrium. *Physics Letters A*, 245(3), 220-224.
- [61] Marconi, U. M. B., Puglisi, A., Rondoni, L., Vulpiani, A. (2008). Fluctuation–dissipation : response theory in statistical physics. *Physics reports*, 461(4), 111-195.
- [62] Agarwal, G. S. (1972). Fluctuation-dissipation theorems for systems in non-thermal equilibrium and applications. *Zeitschrift für Physik*, 252(1), 25-38.
- [63] Varadhan, S. R. S. (1984). Large deviations and applications (Vol. 46). Philadelphia : Society for industrial and applied mathematics.
- [64] Freidlin, M. I., Wentzell, A. D. (2012). Random perturbations of dynamical systems (Vol. 260). Springer Science.
- [65] Bouchet, F., Gawedzki, K., Nardini, C. (2015). Perturbative calculation of quasi-potential in non-equilibrium diffusions : a mean-field example. arXiv preprint arXiv :1509.03273.
- [66] Dembo, A., Zeitouni, O. (2009). Large deviations techniques and applications (Vol. 38). Springer Science.
- [67] Ellis, R. S. (2012). Entropy, large deviations, and statistical mechanics (Vol. 271). Springer Science.
- [68] Touchette, H. (2009). The large deviation approach to statistical mechanics. *Physics Reports*, 478(1), 1-69.
- [69] Chandrasekhar, S. (1943). Stochastic problems in physics and astronomy. *Reviews of modern physics*, 15(1), 1.
- [70] Campa, A., Dauxois, T., Ruffo, S. (2009). Statistical mechanics and dynamics of solvable models with long-range interactions. *Physics Reports*, 480(3), 57-159.

- [71] Onsager, L., Machlup, S. (1953). Fluctuations and irreversible processes. *Physical Review*, 91(6), 1505.
- [72] Giardinà, C., Kurchan, J., Lecomte, V., Tailleur, J. (2011). Simulating rare events in dynamical processes. *Journal of statistical physics*, 145(4), 787-811.
- [73] Donsker, M. D., Varadhan, S. S. (1975). Asymptotic evaluation of certain Markov process expectations for large time, I. *Communications on Pure and Applied Mathematics*, 28(1), 1-47.  
 Donsker, M. D., Varadhan, S. R. S. (1975). Asymptotic evaluation of certain Markov process expectations for large time, II. *Communications on Pure and Applied Mathematics*, 28(2), 279-301.  
 Donsker, M. D., Varadhan, S. R. S. (1976). Asymptotic evaluation of certain Markov process expectations for large time—III. *Communications on pure and applied Mathematics*, 29(4), 389-461.  
 Donsker, M. D., Varadhan, S. R. S. (1983). Asymptotic evaluation of certain Markov process expectations for large time. IV. *Communications on Pure and Applied Mathematics*, 36(2), 183-212.
- [74] Den Hollander, F. (2008). *Large deviations* (Vol. 14). American Mathematical Soc..
- [75] Maes, C., Netocny, K. (2008). Canonical structure of dynamical fluctuations in mesoscopic nonequilibrium steady states. *EPL (Europhysics Letters)*, 82(3), 30003.
- [76] Evans, D. J., Cohen, E. G. D., Morriss, G. P. (1993). Probability of second law violations in shearing steady states. *Physical Review Letters*, 71(15), 2401.
- [77] Gallavotti, G., Cohen, E. G. D. (1995). Dynamical ensembles in nonequilibrium statistical mechanics. *Physical Review Letters*, 74(14), 2694.  
 Gallavotti, G., Cohen, E. G. D. (1995). Dynamical ensembles in stationary states. *Journal of Statistical Physics*, 80(5-6), 931-970.
- [78] Kurchan, J. (1998). Fluctuation theorem for stochastic dynamics. *Journal of Physics A : Mathematical and General*, 31(16), 3719.
- [79] Maes, C. (1999). The fluctuation theorem as a Gibbs property. *Journal of statistical physics*, 95(1-2), 367-392.
- [80] Evans, D. J., Searles, D. J. (2002). The fluctuation theorem. *Advances in Physics*, 51(7), 1529-1585.
- [81] Chetrite, Raphaël. *Grandes déviations et relations de fluctuation dans certains modèles de systèmes hors d'équilibre*. 2008. Thèse de doctorat. Lyon, École normale supérieure
- [82] Visco, P. (2006). Work fluctuations for a Brownian particle between two thermostats. *Journal of Statistical Mechanics : Theory and Experiment*, 2006(06), P06006.