THÈSE

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Pierre et Marie Curie

Spécialité : **Physique**

préparée au laboratoire de **Physico-Chimie Théorique**

dans le cadre de l'École Doctorale **ED 107**

présentée et soutenue publiquement

par

VERLEY Gatien

le 20 septembre 2012

Titre:

Fluctuations et réponse des systèmes hors d'équilibre

Directeur de thèse: **LACOSTE David**

Jury

M. JOANNY Jean-François,	Président du jury
M. LUCK Jean-Marc,	Rapporteur
M. VAN DEN BROECK Christian,	Rapporteur
M. CILIBERTO Sergio,	Examinateur
M. LECOMTE Vivien,	Examinateur
M. LACOSTE David,	Directeur de thèse

Fluctuations et réponse des systèmes hors-équilibres

Résumé

Au cours de ces dernières années, un ensemble de travaux a permis de mieux comprendre la nature de l'irréversibilité des phénomènes hors de l'équilibre, de redéfinir à l'échelle d'une trajectoire des quantités comme le travail ou la production d'entropie, et de faire émerger leurs symétries au travers des théorèmes de fluctuation. Pendant cette thèse, nous nous sommes intéressés à ces résultats dans un cadre purement classique et markovien. Nous avons unifié les différentes formulations de la généralisation du théorème de fluctuation dissipation autour d'un état stationnaire et non stationnaire hors de l'équilibre en identifiant les différentes sources d'irréversibilité et en les faisant apparaître dans la réponse du système. Nous avons cherché à relier les théorèmes de fluctuation à la théorie de la réponse linéaire ce qui fut possible à l'aide d'une généralisation de la relation de Hatano et Sasa. Ce faisant, nous avons constaté que différentes fonctionnelles vérifiaient des propriétés de symétrie semblables au théorème de fluctuation pour la production totale d'entropie. L'étude de la généralisation de la relation de Hatano et Sasa nous a conduit à une inégalité du même type que l'inégalité de Clausius. Cette nouvelle inégalité donne une borne inférieure pour la production d'entropie dans un système lors de transitions entre états non stationnaires, tout comme c'est le cas avec l'inégalité de Clausius pour des transitions entre états d'équilibre. Nous avons illustré ces idées sur quelques cas simples analytiques ou numériques et dans une expérience où l'on manipule des colloïdes magnétiques. Ces expériences devraient déboucher sur une vérification de la relation de Crooks pour un système à coefficient de diffusion dépendant de la position des colloïdes et permettre de nouveaux tests de la thermodynamique stochastique.

Mots-clés : Hors-équilibre, Théorèmes de fluctuation, Réponse linéaire, Production d'entropie, Processus Markovien, Seconde loi

Fluctuations and response of nonequilibrium systems

Abstract

In recent years, a broad number of works have shed light on the nature of irreversibility of nonequilibrium phenomena, have permitted to redefine quantities such as work or entropy production at the level of trajectories, and to enlighten their symmetries through the fluctuation theorems. During this thesis, we focused on these results in a purely classical and Markovian framework. We have unified the various formulations of the generalized fluctuation dissipation theorem around steady and unsteady nonequilibrium state by identifying the various sources of irreversibility and by making them appear in the system response. We have tried to link the fluctuation theorems with the theory of linear response which was possible using a generalization of the relation of Hatano and Sasa. In doing so, we found that different functionals verified symmetry properties similar to the fluctuation theorem for total entropy production. The study of the generalization of Hatano and Sasa relation led us to an inequality of the same type as the Clausius inequality. This new inequality gives a lower bound for the system entropy production during transition between non-stationary states, as the Clausius inequality do for transitions between equilibrium states. We have illustrated these ideas on a few simple cases analytical or numerical and in an experiment where we manipulate magnetic colloids. In these experiments, a Crooks relation is expected for a system with space dependent diffusion coefficient, allowing to consider new tests of stochastic thermodynamics.

Key-words : Nonequilibrium, Fluctuation theorem, Linear response, Entropy production, Markov processes, Second law

Laboratoire d'accueil du doctorant :
Laboratoire de Physico-Chimie Théorique
UMR CNRS 7083
ESPCI, 10 rue Vauquelin,
75231 Paris cedex 05.

Remerciements

Je tiens à remercier les personnes qui m'ont entourées, soutenues, encouragées dans la réalisation de ce travail au cours des trois dernières années.

Ma première pensée est pour toi, Laureline. Nous nous sommes rencontrés peu de temps avant le commencement de cette thèse. Tu en as suivi tous les développements, les péripéties, les rebondissements ou les succès. Nous avons partagé tant de choses pendant ces trois années, dans le travail comme dans les moments de détente. Tu as su écouter mon enthousiasme pour les sciences, m'encourager et m'aider à donner le meilleur de moi-même. Merci pour tout cela et pour les journées, les soirées, les week-ends de travail partagé. Merci aussi pour ton aide précieuse jusqu'au jour de la soutenance...

Que peut-on faire sans un bon directeur de thèse ? Merci David pour tes idées, tes conseils, tes petits cours ou tes notes explicatives, ta disponibilité... Tu as su faire preuve de nombreuses qualités pour encadrer ma thèse, je te souhaite d'en encadrer bien d'autres. Tu as travaillé dur pendant ces trois années et j'espère avoir pu te rendre la pareille. Merci de m'avoir laissé choisir ma route, d'avoir changé d'opinion parfois ou tenu bon quand j'étais dans l'erreur, pour faire émerger un travail précis et, je l'espère, clair dans un domaine pourtant déjà très exploré.

Merci à toi Raphaël pour tous tes conseils, tes idées et suggestions ainsi que pour les nombreuses discussions téléphoniques m'ayant souvent ôtées une épine du pied sur le chemin de la compréhension des relations de fluctuations. Merci pour ton aide précieuse dans nos publications. I would like to thank you also Anupam for your help and for all the discussions we have had ! Merci Kirone pour ce baptême scientifique avec ta participation à ma première publication. Je remercie le directeur de l'ESPCI, Jacques Prost, pour les discussions éclairantes que nous avons pu avoir à intervalles réguliers lors de ma thèse.

Je tiens ici à saluer également le travail réalisé par les membres de mon jury de thèse. J'ai fait le pari d'écrire un manuscrit pour ma satisfaction personnelle, afin de prendre du recul sur mon travail. Le relire constituait un travail conséquent et cela a été fait méticuleusement. Merci aussi pour vos suggestions, vos questions pertinentes, vos commentaires et vos encouragements le jour de la soutenance.

Je souhaite te remercier, Michael, pour tous tes conseils et coups de pouce informatiques (ainsi que les soins prodigués à whistler...). Je veux également remercier l'ensemble des membres du laboratoire pour les moments de convivialité partagés, les discussions de politique, de cinéma, de théâtre... Je suis heureux d'avoir pu vivre ces trois années en votre compagnie. Merci aussi pour votre aide, scientifique ou administrative, précieuse.

Je remercie enfin tous ceux qui ont contribué sans le savoir à me faire aimer les sciences, professeurs ou proches, Gilles, Pierre, Antoine vous êtes de ceux là, mes parents pour m'avoir donné goût au travail et permis de faire des études sans me préoccuper du reste, ainsi qu'avec eux mes frères et sœurs pour toutes ces petites choses qui font que l'on est heureux grâce à sa famille. Merci à vous deux, ma petite maman et ma Gazou, pour votre aide essentiel dans la préparation de mon pot de thèse !

Merci à vous les amis pour ces déjeuners sympathiques du vendredi, ces apéritifs, ces dîners, ces pique-niques sur les quais ou dans les parcs, ces petites bières en terrasse ou à Mouffetard, ces soirées jeux et, en somme, tous ces moments bien sympathiques que l'on a pu partager, moments de détente bien nécessaires à l'équilibre d'un thésard.

Pour ma sœur, Gaëlle.

Nomenclature

	Ensembles
$\mathcal{R}$	Ensemble des réservoirs désignés par ν
$\mathcal{C}$	Ensemble des configurations discrètes désignée par c
$[\mathcal{C}]$	Ensemble des trajectoires désignée par $[c_.]$
	Paramètres
τ	Durée d'une trajectoire $[c_.]$
h	Paramètre de contrôle
$T^{(\nu)}$	Température du thermostat $\nu \in \mathcal{R}$
$\beta^{(\nu)}$	Inverse de la température $T^{(\nu)}$
$T = 1/\beta$	Température en présence d'un unique thermostat en contact avec le système
$\gamma^{(\nu)}$	Friction du bain thermique ν
γ	Friction totale
	Probabilités et fonctions utiles
	Les notations sont identiques pour le cas discret et continu (c ou x)
$p_{eq}(c, h, \nu)$	Probabilité à l'équilibre à h fixé de l'état $c \in \mathcal{C}$ pour un système en contact avec le thermostat ν uniquement (ν est parfois omis)
$Z(h, \nu)$	Fonction de partition du système en contact avec le bain ν à h fixé
$p_{st}(c, h)$	Probabilité stationnaire de $c \in \mathcal{C}$ pour le cas h constant
$\rho_t(c)$	Probabilité de $c \in \mathcal{C}$ au temps t pour la dynamique non perturbée
$\pi_t(c, h)$	Probabilité de $c \in \mathcal{C}$ au temps t à paramètres de contrôle constants h lorsque qu'une évolution non stationnaire est toujours présente
$p_t(c)$ et $p_t(c, [h_.])$	Probabilité de $c \in \mathcal{C}$ au temps t à paramètres de contrôle dépendant du temps selon la fonction $t \longrightarrow h_t$
$G_t^A(\epsilon)$	Fonction génératrice de l'observable A conjuguée à ϵ
$I(a)$	Fonction de grande déviation associé à un taux de production a de l'observable A
$\mathcal{P}[c_.]$	Probabilité pour la dynamique perturbée du chemin $[c_.] \in [\mathcal{C}]$

Courants de probabilités

Les courants dépendent de ν si seul le courant de probabilité lié à ce mécanisme est à prendre en compte

$J^h_{st}(x)$	Courant de probabilité basé sur la distribution $p_{st}(x,h)$
$\mathcal{J}^h_t(x)$	Courant de probabilité basé sur la distribution $\pi_t(x,h)$
$\mathcal{J}^0_t(x)$	Courant de probabilité basé sur la distribution $\rho_t(x) = \pi_t(x,0)$
$J_t(x)$	Courant de probabilité basé sur la distribution $p_t(x)$
	Remplacer x par c, c' pour le courant discret de probabilité entre les configurations c et c'

Moyennes et quantités intégrées

$A(c)$	Observable quelconque ne dépendant pas que de la configuration c du système
$\langle A(c_t)\rangle_{eq}$	Valeur moyenne de l'observable A à l'équilibre
$\langle A(c_t)\rangle_{st}$	Valeur moyenne de l'observable A dans un NESS
$\langle A(c_t)\rangle$	Valeur moyenne de l'observable A avec la probabilité ρ_t
$\langle A(c_t)\rangle_{h_t}$	Valeur moyenne de l'observable A avec la probabilité $\pi_t(\cdot, h_t)$
$\langle A(c_t)\rangle_{[h_\cdot]}$	Valeur moyenne de l'observable A avec la probabilité $p_t(\cdot)$
$\Delta A(0,\tau)$	Variation de l'observable : $A(c_\tau) - A(c_0) = \int_0^\tau \mathrm{d}t \partial_t A(c_t)$

Observables

Les notations sont identiques pour le cas discret et continu (c ou x)

$W[c_\cdot]$	Travail fourni au système lors de la trajectoire $[c_\cdot]$
$Q[c_\cdot]$	Chaleur fournie au système lors de la trajectoire $[c_\cdot]$
$U(c,h)$	Énergie interne dans la configuration c
$O(c)$	Observable conjugué à h par rapport à l'énergie du système
$V(c,h)$	Énergie potentielle dans la configuration c
$\Delta S_{tot}[c_\cdot]$	Production d'entropie totale survenant lors de la trajectoire $[c_\cdot]$
$\Delta S_r^{(\nu)}[c_\cdot]$	Production d'entropie dans le réservoir ν lors de la trajectoire $[c_\cdot]$
$\Delta S(0,\tau)$	Production d'entropie du système entre les temps $t=0$ et $t=\tau$
$\Delta S_a[c_\cdot]$	Production d'entropie adiabatique lors de la trajectoire $[c_\cdot]$
$\Delta S_{na}[c_\cdot]$	Production d'entropie non adiabatique lors de la trajectoire $[c_\cdot]$
ΔA_a ou ΔB_a	Fonctionnelles d'action adiabatiques
ΔA_{na} ou ΔB_{na}	Fonctionnelles d'action non adiabatiques

Liste des publications

[1] G. Verley, K. Mallick, and D. Lacoste. Modified fluctuation-dissipation theorem for non-equilibrium steady states and applications to molecular motors. *Europhys. Lett.*, 93(1) :10002, 2011.

[2] G. Verley, R. Chétrite, and D. Lacoste. Modified fluctuation-dissipation theorem for general non-stationary states and application to the Glauber–Ising chain. *J. Stat. Mech.*, (10) :P10025, 2011.

[3] G. Verley, R. Chétrite, and D. Lacoste. Inequalities generalizing the second law of thermodynamics for transitions between non-stationary states. *Phys. Rev. Lett.*, 108 :120601, 2012.

[4] G. Verley and D. Lacoste. Fluctuation theorems and inequalities generalizing the second law of thermodynamics off equilibrium. *ArXiv e-prints*, 2012.

[5] G. Verley and D. Lacoste. Fluctuation relations and fluctuation-response for molecular motors. In *AIP Conference Proceedings*, volume 1332, pages 247–8, 2011.

[6] G. Verley and D. Lacoste. Modified fluctuation-dissipation theorem off equilibrium. In *Comment section of Physica Scripta*, 2012. (under review)

Table des matières

Nomenclature . . . xi
Liste des publications . . . xiii

Introduction générale **1**

1 Thermodynamique stochastique **3**
1 Phénomène hors équilibre . . . 4
1.1 État de non équilibre stationnaire (NESS) . . . 4
1.2 États hors équilibre non-stationnaire . . . 5
2 Processus de sauts . . . 5
2.1 Notations . . . 5
2.2 Équation maîtresse . . . 6
2.3 Travail et chaleur . . . 6
2.4 Entropie stochastique . . . 7
2.5 Description des taux de sauts . . . 8
2.6 Production d'entropie de trajectoire . . . 10
2.7 Moyenne sur les chemins, les sauts ou les configurations . . . 11
2.8 Propriétés des productions d'entropie . . . 12
3 Processus de diffusion . . . 14
3.1 Équation de Langevin dans la limite sur-amortie . . . 14
3.2 Équation de Fokker-Planck . . . 15
3.3 Travail et chaleur . . . 16
3.4 Productions d'entropie de trajectoire . . . 16
3.5 Propriétés des productions d'entropie . . . 17
4 Appendice . . . 19
A Équation de Langevin discrétisée . . . 19
B Intégrale stochastique au sens Itô . . . 19
C Intégrale stochastique au sens Stratonovitch . . . 20
D Valeur moyenne d'intégrales stochastiques . . . 21
E Inégalité utile, cas discret . . . 21
F Inégalité utile, cas continu . . . 22

2 Théorème de fluctuation-dissipation modifié **23**
1 Théorème de fluctuation-dissipation . . . 26
1.1 Énoncé classique du théorème . . . 26
1.2 Formulation entropique du FDT . . . 26
2 Processus de sauts . . . 27
2.1 Évolution non-perturbée . . . 27
2.2 Évolution perturbée . . . 28

2.3 Évolution à perturbation constante . . . 29
2.4 Énoncé du théorème modifié . . . 29
2.5 Preuve par la théorie de la réponse linéaire . . . 30
2.6 Les formulations alternatives . . . 31
3 Processus de diffusion . . . 41
3.1 Évolution non-perturbée . . . 42
3.2 Évolution perturbée . . . 42
3.3 Évolution perturbée par un protocole constant . . . 43
3.4 Réponse linéaire, forme d'Argawal et de Risken . . . 43
3.5 Réponse linéaire, forme avec distribution accompagnante . . . 44
4 Appendice . . . 47
A Équation de Dyson . . . 47
B Relation d'Einstein et réponse à une marche . . . 48
C Passage de la dérivée temporelle dans une fonction de corrélation . . . 49
D Équivalence des formulations discrètes et continues du MFDT . . . 50
E Réponse linéaire, forme de Novikov . . . 51
F Équation de Fokker-Planck backward . . . 52

3 Relations de fluctuations **53**
1 Définition de la production d'entropie . . . 54
2 Généralités sur les relations de fluctuations . . . 56
2.1 Théorème de fluctuations détaillé . . . 57
2.2 Fonctions génératrices et fonctions de grandes déviations . . . 58
2.3 Observables gaussiennes vérifiant un théorème de fluctuations . . . 60
3 Processus de sauts . . . 61
3.1 Probabilités de chemin et fonctionnelle d'action . . . 61
3.2 Les différentes dynamiques . . . 62
3.3 Production totale d'entropie et théorème de fluctuations détaillé . . . 66
3.4 Fonctionnelles d'action adiabatique et non-adiabatique . . . 68
3.5 Fonctionnelles d'action et théorèmes de fluctuations détaillés . . . 70
3.6 Théorèmes de fluctuations intégraux . . . 72
3.7 Théorème de fluctuations et réponse linéaire . . . 76
4 Processus de diffusion . . . 76
4.1 Probabilités de chemin . . . 77
4.2 Les différentes dynamiques . . . 81
4.3 Fonctionnelles d'action . . . 83
4.4 Production totale d'entropie et théorème de fluctuations détaillé . . . 84
4.5 Fonctionnelles d'action adiabatique et non-adiabatique . . . 85
4.6 Fonctionnelles d'action et théorème de fluctuations . . . 85
4.7 Théorèmes de fluctuations intégraux . . . 87
5 Quelques cas limites des théorèmes de fluctuations . . . 87
5.1 Référence stationnaire ou forçage lent . . . 87
5.2 Une relation de fluctuations détaillée pour la chaleur . . . 88
6 Appendice . . . 92
A Théorèmes de fluctuations pour les distributions de probabilité jointes . . . 92
B Variation de trafic duale et preuve d'une égalité utile . . . 93
C Équivalence entre différentes expressions de $\mathcal{Y}$ . . . 93

D Moyennes des actions adiabatiques et non-adiabatiques 94

4 Inégalité de type seconde loi de la thermodynamique 97
1 Énoncé 98
2 Cas particuliers 99

5 Quelques modèles solubles 103
1 Modèle à deux états 103
1.1 Probabilités 103
1.2 Réponse d'un système dans un régime transitoire 104
1.3 Théorème de fluctuations détaillé pour $\mathcal{Y}$ 105
1.4 Seconde loi pour un état de référence périodique 106
2 Chaîne d'Ising 1D avec une dynamique de Glauber 108
2.1 Définition des taux 109
2.2 Illustration analytique du MFDT 110
2.3 Illustration numérique du MFDT 112
3 Particule de Langevin dans un piège harmonique 115
3.1 Réponse d'une particule dans un bain non-stationnaire 115
3.2 Théorème de fluctuations détaillé pour $\mathcal{Y}$ et dynamique de Langevin linéaire. 116
3.3 Seconde loi pour une particule dans un piège de raideur oscillante 119

6 Thermodynamique stochastique et colloïdes magnétiques 121
1 Interaction entre deux colloïdes 122
1.1 Interaction électrostatique 123
1.2 Interaction dipolaire magnétique 125
1.3 Interaction avec le champ magnétique 128
1.4 Distribution d'équilibre 128
2 Résultats expérimentaux 130
3 Équation du mouvement et interaction hydrodynamique 131
3.1 Équation du mouvement déterministe 132
3.2 Équation de Langevin pour la particule fictive 133
4 Résultats des simulations 134
5 Discussion 134

Conclusion générale 139

Bibliographie 141

Introduction générale

La physique statistique hors de l'équilibre est un domaine vaste faisant l'objet d'une activité de recherche intense depuis de nombreuses années. Des efforts importants ont été consacrés à l'étude de systèmes modèles (comme les processus d'exclusion [1] ou les modèles d'Ising avec une dynamique hors de l'équilibre [2] susceptibles de jouer un rôle analogue à celui joué par le modèle d'Ising pour les systèmes à l'équilibre). Dans ces recherches, il faut distinguer deux régimes différents : le régime linéaire (proche de l'équilibre) et le régime loin de l'équilibre. C'est naturellement dans la première direction qu'ont eu lieu les premières avancées avec notamment le théorème de fluctuation-dissipation [3–5], les relations de réciprocité pour les coefficients de transport [6, 7] ou le principe de moindre dissipation [8]. Ces idées ont été plus amplement explorées afin d'inclure les fluctuations dans les références [9, 10]. Ces travaux ont été les précurseurs d'un certain nombre des développements qui suivirent.

Plus récemment, une avancée significative a eu lieu dans le régime arbitrairement loin de l'équilibre avec la découverte des relations de fluctuations caractérisant les propriétés de symétrie d'observables comme le travail ou la production d'entropie [11–20]. Ces récents développements en physique statistique hors de l'équilibre sont introduits de façon très pédagogique dans les Refs. [21, 22]. Les relations de fluctuations ne sont intéressantes que dans le cas où la nature aléatoire des phénomènes est importante comme dans le cas des systèmes de taille réduite. Pour ces systèmes, l'ensemble des grandeurs généralement associées à la thermodynamique comme le travail, la chaleur ou l'entropie deviennent des quantités aléatoires [23–27]. De telles idées ont conduit à l'émergence d'un nouveau domaine appelé thermodynamique stochastique se développant à l'interface de la physique, de la chimie et de la biologie [28, 29].

Dans l'étude des phénomènes hors de l'équilibre, un grand nombre de travaux ont été réalisés en utilisant la stationnarité de l'évolution. Ces états sont appelés des NESS (Non equilibrium steady states). Il a ainsi été proposé une théorie phénoménologique appelée thermodynamique des états stationnaires (Steady State Thermodynamics) [30–32]. L'étude des fluctuations de ces systèmes est à ce jour un sujet important exploré à l'aide de la théorie des grandes déviations [33, 34] ou de principes de minimisation permettant de décrire l'état stationnaire d'un système [35–37]. Il a cependant été montré que la connaissance des courants stationnaires et de la distribution de probabilité stationnaire des états d'un système est insuffisante pour décrire la dissipation de façon univoque [38]. Dans le même esprit d'une recherche de l'extension de principes valides à l'équilibre figure la définition d'une capacité calorifique d'un système hors de l'équilibre [39] ou la recherche d'une extension des relations de réciprocité pour les coefficients de transport autour d'un NESS [40]. Les méthodes utilisées pour aborder ce problème sont proches de celles développées pour l'étude des fluctuations d'un système via les fluctuations de ses histoires [41, 42].

Au cours de la rédaction de ce manuscrit, nous avons voulu, au delà de la présentation de nos recherches propres, réaliser une synthèse des travaux répondant aux questions suivantes :

- Comment définir les grandeurs thermodynamiques à l'échelle d'une trajectoire ?
- Qu'est-ce que la production d'entropie à l'échelle d'une trajectoire ? Comment se rejoignent ses différentes définitions ?
- Quelle est la réponse d'un système hors équilibre ? Quelles sont les liens entre les diverses généralisations du théorème de fluctuation-dissipation autour d'un état hors de l'équilibre ?
- Quelles sont les conditions pour l'obtention d'une relation de fluctuations ?

Les travaux présentés dans cette thèse [43–46] ont commencé par l'étude d'un modèle à deux états de moteur moléculaire pour lequel les relations de fluctuations à temps long (G. Gallavotti et E.G.D. Cohen) avaient été vérifiées avant le début de ma thèse [47–49]. Par la suite, on s'est intéressé aux théorèmes de fluctuations à temps fini et aux généralisations du théorème de fluctuation-dissipation d'abord pour ce modèle puis de façon générale. Nous avions donc choisi d'aborder certains problèmes de la physique statistique hors de l'équilibre sous l'angle de la réponse linéaire. Ceci nous a conduit à utiliser des notions de thermodynamique stochastique que nous présentons au premier chapitre. Nous discutons ensuite dans un second chapitre la réponse linéaire autour d'un état non perturbé quelconque. La forme de la fonction de réponse proposée en termes de corrélation avec la production d'entropie du système est remarquable par son caractère universel. Au troisième chapitre, nous abordons les relations de fluctuations qui nous ont permis d'obtenir la généralisation du théorème de fluctuation-dissipation. Nous étendons la décomposition de la production d'entropie en termes de production d'entropie adiabatique (forçage lent) et non-adiabatique au cas où le système n'a pas d'état stationnaire bien défini ou connu. Nous faisons le lien avec un certain nombre de relations de fluctuations existant dans la littérature. Dans le chapitre quatre, nous montrons que ces relations de fluctuations nouvelles permettent d'aboutir à des inégalités semblables à la seconde loi de la thermodynamique. Nous illustrons dans le chapitre cinq les concepts présentés sur trois exemples fondamentaux : un modèle à deux états discrets, le modèle d'Ising à une dimension et la dynamique de Langevin linéaire. Enfin nous présentons au chapitre six des travaux en cours sur une expérience utilisant des colloïdes magnétiques visant à vérifier certaines relations de fluctuations (Crooks) notamment en présence d'un coefficient de diffusion dépendant de l'espace (bruit multiplicatif).

Nous avons tenté de fournir une introduction détaillée propre à chaque chapitre plutôt qu'une grande introduction globale ce qui explique la relative brièveté de cette introduction. Pour une lecture rapide de ce document, nous conseillons de sauter les sections "processus de diffusion" dans les chapitres 1, 2 et 3 qui reprennent essentiellement les idées développées pour les processus de saut. Le chapitre 6 est à quelques détails près indépendant des autres chapitres.

Chapitre 1

Thermodynamique stochastique

Introduction

Dans les petits systèmes, les fluctuations des quantités physiques jouent un rôle prépondérant. La taille du système étant petite, il n'est par définition pas possible de prendre la limite thermodynamique fixant chaque observable à sa valeur moyenne. Les fluctuations sont donc essentielles dans l'étude d'un grand nombre de systèmes, comme par exemple dans les systèmes biologiques tels que les moteurs moléculaires, les membranes, les filaments en translocation à travers un pore, ou dans le cadre du transport actif d'espèce au sein d'une cellule, etc. Ces systèmes tirent parfois parti des fluctuations thermiques ou de potentiels chimiques pour réaliser leurs fonctions. Les techniques expérimentales permettent de nos jours de réaliser des expériences à de très petites échelles utilisant par exemple une unique molécule. On peut ainsi déterminer le couple d'un moteur moléculaire rotatif [50], ou obtenir le paysage en énergie libre d'une séquence d'ADN ou d'ARN [51, 52].

Dans ce chapitre, après quelques considérations générales sur les systèmes hors équilibres, nous abordons la définition stochastique de quantités thermodynamiques comme l'énergie interne, le travail, la chaleur et l'entropie. Pour cela, nous partons du premier principe pour séparer la variation d'énergie interne du système entre deux instants donnés en deux contributions : le travail [11, 53] et la chaleur [24]. Ces quantités deviennent alors bien définies pour une trajectoire donnée dans une expérience.

Nous utilisons un avatar de l'entropie de Shannon pour définir entre deux instants donnés une variation d'entropie à l'échelle d'une unique réalisation d'une expérience dans la mesure où la distribution de probabilité des états du système est connue. Nous appelons cette entropie l'entropie stochastique. Elle correspond à la quantité aléatoire la plus simple dont la valeur moyenne est l'entropie de Shannon. Suivant la même procédure que pour la variation d'énergie interne, nous séparons la variation d'entropie stochastique en deux contributions : la production totale d'entropie et l'entropie produite dans les réservoirs.

Nous vérifions ensuite que les moyennes d'ensemble de ces quantités stochastiques redonnent bien leur pendant pour la thermodynamique classique qui ne considère que des quantités moyennes. En effet, dans la limite thermodynamique, puisque le système est très grand les fluctuations autour de la valeur moyenne disparaissent. Ici le moyen employé pour faire disparaître les fluctuations est de réaliser une moyenne d'ensemble sur un grand nombre de réalisations d'une expérience. Cependant, la connaissance des quantités thermodynamiques à l'échelle d'une trajectoire a pour principal intérêt d'être en mesure de calculer, dans des cas simples, leurs distributions de probabilité. Dans des cas plus complexes, nous pourrons obtenir ces distributions

par des simulations numériques ou éventuellement par des expériences.

Les quantités stochastiques présentées ici seront utilisées tout au long de cette thèse. Certaines apparaîtront par exemple dans les fonctions de corrélation permettant de calculer la réponse linéaire d'un système. D'autre, nous le verrons, auront des distributions de probabilité qui vérifient des relations de symétrie appelées théorèmes de fluctuations.

Dans cette thèse, nous choisissons d'exprimer les entropies en unité de la constante de Boltzmann ($k_B = 1$).

1 Phénomène hors équilibre

Il existe différentes façons de mettre un système hors équilibre parmi lesquels figurent :

- **Par les conditions initiales** - Le système est préparé dans un état ayant une distribution de probabilité différente de sa distribution d'équilibre. Alors, si rien d'autre ne force le système, ce dernier va relaxer vers l'état d'équilibre correspondant à son environnement (température, potentiel chimique, pression). Pendant toute la durée de cette relaxation, le système sera traversé par des courants de chaleur, de particules, etc. et ne pourra donc pas être considéré comme à l'équilibre.

- **Par une force non-conservative** - Le système est forcé par un opérateur extérieur qui lui fournit en permanence de l'énergie. Pour que l'énergie du système reste finie, le système dissipe de l'énergie dans un réservoir. Si la force non-conservative est constante, le système va atteindre un état hors d'équilibre stationnaire où le flux entrant d'énergie fournie par l'opérateur compense en moyenne le flux sortant d'énergie s'écoulant dans le réservoir.

- **Par des conditions aux bords** - Le système est mis en contact avec plusieurs réservoirs. Selon le type des réservoirs, un écoulement de chaleur ou de particules par exemple aura lieu entre les réservoirs. Un état de non équilibre stationnaire (NESS) est atteint lorsque le flux moyen à travers le système et vers les réservoirs est constant. Par construction, on suppose les réservoirs à l'équilibre, ce qui implique que leurs propriétés sont indépendantes du temps et que le système relaxe donc vers un NESS.

- **Par une énergie dépendante du temps** - Si l'énergie du système est modifiée par des paramètres dépendants du temps, le système est alors mis hors de l'équilibre.

1.1 État de non équilibre stationnaire (NESS)

Un état stationnaire hors de l'équilibre correspond à un système dont l'évolution est indépendante du temps bien que le système ne soit pas à l'équilibre. Le système est donc traversé par des courants et dissipe de l'énergie à cause d'un forçage. Ce dernier peut par exemple résulter de la présence de plusieurs réservoirs connectés au système. Ces réservoirs doivent bien sûr être idéaux pour pouvoir fournir de l'énergie au système, ou en recevoir, sans jamais changer d'état. Autrement, le système et ses réservoirs atteindront aux temps longs un état d'équilibre où la température et le potentiel chimique de tous les réservoirs seront devenus égaux.

Un autre moyen de produire un NESS est d'utiliser une force non-conservative constante

créée par un opérateur extérieur. Le système persistera dans son état de non équilibre stationnaire tant que durera ce forçage. Un premier objectif de la physique hors d'équilibre est de mieux comprendre ces états stationnaires qui ont en commun avec les états d'équilibre l'invariance par translation dans le temps, mais qui se différencient de ceux ci par l'irréversibilité des processus mis en jeu. Une autre différence importante réside dans l'apparition d'une (ou plusieurs) direction privilégiée dans un système initialement isotrope : Ces directions privilégiées ne sont que le fruit de l'existence des courants dans le système.

1.2 États hors équilibre non-stationnaire

Un cas plus complexe de système hors équilibre non-stationnaire concerne les systèmes forcés périodiquement. Le système est soumis à un protocole périodique jusqu'à atteindre un régime permanent. Dans ce régime permanent, la distribution de probabilité du système devient également périodique à la même période que le forçage. On peut par exemple imaginer un système mis en contact alternativement avec deux thermostats à des températures différentes. Le forçage se fera dans ce cas sur la température extérieure qui suivra un protocole constant par morceaux avec des plateaux égaux à la température de chacun des thermostats. Notons que le régime permanent obtenu nécessite lui aussi des réservoirs infinis pour durer indéfiniment comme c'était le cas pour un NESS. En effet, un flux moyen de chaleur s'opère après chaque période entre les deux réservoirs. Cette chaleur transférée ne doit pas changer l'état des thermostats qui sont donc supposés idéaux.

2 Processus de sauts

Nous introduisons ici différentes grandeurs thermodynamiques définies au niveau d'une trajectoire pour un système avec une dynamique Markovienne en temps continu décrit par une équation maîtresse [54] puis pour un système décrit par une équation de Fokker-Planck [55]. Nous appelons l'un "processus de sauts" et l'autre "processus de diffusion".

2.1 Notations

Dans le cas de systèmes de petite taille, les fluctuations de quantités physiques sont grandes dans le sens où elles sont du même ordre de grandeur que la valeur moyenne de ces quantités. Il faut donc disposer entre autre d'une définition appropriée du travail, de la chaleur ou de l'entropie dans le cas où on s'intéresse à une réalisation particulière de trajectoire $[c_.] = (c_0, c_1, ..., c_N; t_1, .., t_N)$ suivie par le système dans l'espace des configurations $\mathcal{C} = \{c\}$. Nous supposons ici une connaissance parfaite de l'ensemble des degrés de liberté du système. En outre, la variable $c \in \mathcal{C}$ décrit exactement une configuration. La notation $(c_0, c_1, ..., c_N; t_1, .., t_N)$ signifie que le système commence initialement dans la configuration c_0, saute dans la configuration c_1 au temps t_1 et ainsi de suite jusqu'à sauter depuis la configuration c_{N-1} dans la configuration c_N au temps t_N pour y rester jusqu'au temps final $t_{N+1} = \tau$. Nous noterons les quantités dépendant fonctionnellement d'un chemin en accolant à la fonctionnelle le chemin sur lequel on l'évalue : Évaluer la fonctionnelle $\Delta\mathcal{A}$ sur le chemin $[c_.]$ donne $\Delta\mathcal{A}[c_.]$. Lorsque nous parlerons d'une quantité physique en général nous omettrons de préciser sur quelle trajectoire on l'évalue. La notation avec un point en indice sur une lettre indique que l'objet est une fonction du temps, lorsque l'indice est un temps cela indique que la fonction a été évaluée

à ce temps. Nous introduisons cette distinction pour pouvoir évaluer des fonctionnelles en une fonction constante sans plus de précision, par exemple $\Delta\mathcal{A}[c]$ est évalué en le chemin constamment égal à c tandis que $\Delta\mathcal{A}[c_t]$ est évalué en le chemin constamment égal à c_t. En fait, cette distinction sera surtout utile pour les dépendances fonctionnelles en des protocoles dépendants du temps appliqué sur un système. Par souci de cohérence, nous utilisons les mêmes notations pour les dépendances fonctionnelles en une trajectoire ou en un protocole.

2.2 Équation maîtresse

Nous écrivons $p_t(c)$ la probabilité d'être dans l'état microscopique c au temps t et $w_t(c, c')$ la probabilité de saut par unité de temps de la configuration c vers la configuration c'. La quantité $p_t(c)$ est solution de l'équation maîtresse

$$\frac{dp_t(c)}{dt} = \sum_{c'} [p_t(c')w_t(c', c) - p_t(c)w_t(c, c')] \tag{1.1}$$

qui peut être écrite de façon équivalente

$$\frac{dp_t(c)}{dt} = \sum_{c'} p_t(c')L_t(c', c), \tag{1.2}$$

en terme du générateur markovien de la dynamique $L_t(c', c)$ défini par

$$L_t(c', c) = w_t(c', c) - \delta(c, c')\lambda_t(c'), \tag{1.3}$$

où nous avons noté $\lambda_t(c') = \sum_{c''} w_t(c', c'')$ le taux d'échappement qui représente un taux de sortie moyen de l'état c'. Nous supposons ici que les taux dépendent du temps. Cette dépendance est supposée provenir de l'évolution d'un paramètre de contrôle h_t figurant dans l'énergie interne du système ou figurant dans l'expression d'une force non-conservative agissant sur le système. Nous choisissons dans ce chapitre d'écrire les taux de sauts $w_t(c, c') = w^{h_t}(c, c')$. Le taux de sauts $w^h(c, c')$ correspond bien entendu au taux quand le protocole est constant égal à h.

2.3 Travail et chaleur

L'énergie du système $U(c, h)$, constituée d'une part de l'énergie potentielle $V(c, h)$ et d'autre part de l'énergie cinétique $E(c)$, est une fonction d'état dépendant de la configuration c du système, et du champ h (ou des champs si h est un vecteur) utilisé comme paramètre de contrôle pour réaliser un travail sur le système. La fonction U sera toujours considérée comme indépendante du temps, et l'évolution dans le temps de l'énergie du système ne pourra se faire que via l'évolution du paramètre de contrôle selon le protocole $[h_.]$. A l'aide du premier principe, nous pouvons écrire la variation d'énergie $\Delta U(0, \tau) = U(c_\tau, h_\tau) - U(c_0, h_0)$ entre les temps $t = 0$ et $t = \tau$ de la façon suivante :

$$\Delta U(0, \tau) = \int_0^\tau \mathrm{d}t\, \partial_t(U(c_t, h_t)) = W[c_.] + Q[c_.], \tag{1.4}$$

où nous avons introduit le travail

$$W[c_.] \equiv \int_0^\tau \mathrm{d}t\, \dot{h}_t \partial_h V(c_t, h_t) + \sum_{j=1}^{N} g(h_{t_j}) d(c_{j-1}, c_j), \tag{1.5}$$

avec $c_t = c_{t_j}$ si $t \in [t_j, t_{j+1}[$ tandis que $g(h)$ est une force non-conservative et $d(c, c')$ la variation lors du saut de la quantité physique conjuguée à $g(h)$ par rapport à l'énergie totale du système. Par exemple, lors d'une transition au temps t d'un état c vers un état c', si $g(h)$ représente une force non-conservative, cette dernière va engendrer un travail non-conservatif élémentaire $g(h)\, d(c, c')$ où nous notons $d(c, c')$ la distance parcourue lors du saut. Si à présent $g(h)$ est un potentiel chimique, $d(c, c')$ représentera alors un changement du nombre de particules présentes dans le système et $g(h)\, d(c, c')$ sera le travail chimique associé, etc. Nous avons également introduit dans l'Eq. 1.4 la chaleur $Q[c_\cdot] \equiv \sum_\nu Q^{(\nu)}$ qui est la somme des chaleurs reçues par le système provenant de chaque réservoir ν [1]. Ces chaleurs sont données par

$$Q^{(\nu)}[c_\cdot] \equiv \sum_{j=1}^{N} \delta_{\nu,\nu_j} \left[U(c_j, h_{t_j}) - U(c_{j-1}, h_{t_j}) - g(h_{t_j}) d(c_{j-1}, c_j) \right]. \tag{1.6}$$

Nous voyons sur cette dernière expression que la chaleur provient pour une part des sauts entre niveaux d'énergie potentielle associés à chaque configuration du système $(V(c_j, h_{t_j}) - V(c_{j-1}, h_{t_j}))$. Ces sauts représentent des changements de population dans les niveaux discrets d'énergie. Une autre part de la chaleur provient du travail des forces non-conservatives qui n'est pas transformé en énergie cinétique. En effet, le travail des forces non-conservatives ne peut par définition augmenter l'énergie potentielle du système mais peut par contre être converti en énergie cinétique. Tout le travail qui n'est pas ainsi conservé dans le système s'écoule sous forme de chaleur dans les thermostats. Cette chaleur allant du système vers les thermostats vaut alors $g(h_{t_j}) d(c_{j-1}, c_j) - [E(c_j) - E(c_{j-1})]$ dont l'opposé ajouté à la chaleur issue des changements de population correspond à la chaleur totale reçue par le système.

On constate sur l'expression de la chaleur que, lorsque le système ne change pas de configuration, aucun échange d'énergie n'est possible avec l'environnement. Notons que les écarts entre niveaux d'énergie dépendent de la valeur du champ au moment du saut. Deux sauts identiques à deux moments donnés différents n'engendreront pas la même chaleur si le paramètre de contrôle a changé entre les deux instants la position des niveaux d'énergie.

En ce qui concerne l'interprétation de l'expression du travail, on voit que lorsque le protocole h_t appliqué sur le système est constant dans le temps les forces conservatives ne travaillent pas et seul le second terme de l'Eq. 1.4 est non nul. Le travail conservatif correspond donc au changement de l'énergie du système dû à une variation du paramètre de contrôle. Lorsque les niveaux d'énergie sont discrets, le travail conservatif correspond au changement du niveau d'énergie où se trouve le système au moment où on applique le travail. Notons que le travail et la chaleur sont toutes deux dépendantes fonctionnellement du chemin $[c_\cdot]$ effectué par le système dans l'espace des configurations et du protocole $[h_\cdot]$ appliqué bien que nous omettions ce dernier pour ne pas alourdir la notation.

2.4 Entropie stochastique

Dans le cadre de la thermodynamique stochastique, un point controversé concerne la définition d'une notion d'entropie au niveau de chaque trajectoire. Cette notion a été introduite par C. Maes [25] et clarifiée par U. Seifert [27]. Elle consiste à évaluer l'opposé du logarithme de la distribution de probabilité p_t solution de l'équation maîtresse en une configuration aléatoire

1. Nous verrons par la suite qu'il faudrait également indiquer dans la trajectoire $[c_\cdot]$ décrite par le système quel est le mécanisme ν_j intervenant dans le saut ayant lieu au temps t_j. Nous sous-entendrons cette dépendance dans $[c_\cdot]$ pour ne pas alourdir la notation.

c_t dans laquelle se trouve le système au temps t. Ainsi la moyenne de la quantité obtenue, à savoir $S_t(c_t) \equiv -\ln p_t(c_t)$, est une entropie de Shannon :

$$\langle S_t(c_t)\rangle = \langle -\ln p_t(c_t)\rangle = -\sum_{c\in\mathcal{C}} p_t(c)\ln p_t(c). \tag{1.7}$$

À l'équilibre, l'entropie de Shannon correspond à l'entropie thermodynamique du système considéré. Une propriété très particulière doit être vérifiée par l'entropie thermodynamique : elle doit être maximum à l'équilibre pour un système microcanonique. Dans les systèmes hors de l'équilibre, nous ne connaissons à ce jour pas d'équivalent, c'est-à-dire une fonctionnelle de la probabilité qui serait maximale lorsque la probabilité correspondrait à l'état du système [2]. En ce sens, l'entropie stochastique est très différente de l'entropie thermodynamique.

Nous rappelons ici quel est le lien entre l'entropie de Shannon et l'entropie thermodynamique pour un système à l'équilibre avec un unique thermostat ν à température $T^{(\nu)} = 1/\beta^{(\nu)}$ et soumis à un protocole h constant en l'absence de forces non-conservatives. La loi de Gibbs-Boltzmann donne la probabilité d'équilibre pour être dans une configuration c donnée

$$p_{eq}(c,h,\nu) = \frac{1}{Z(h,\nu)} e^{-\beta^{(\nu)}U(c,h)}, \tag{1.8}$$

ce qui permet d'écrire l'énergie libre du système $F(h,\nu) \equiv -T^{(\nu)}\ln Z(h,\nu)$ comme

$$F(h,\nu) = \langle U(c_t,h)\rangle_{eq} - T^{(\nu)}\langle S_t(c_t)\rangle_{eq}. \tag{1.9}$$

Ainsi la définition de l'énergie libre thermodynamique $F = U - TS$ relie la fonction d'état entropie S et l'entropie de Shannon $\langle S_t(c_t)\rangle$. On voit bien que cette propriété provient de la distribution canonique. En l'absence d'état d'équilibre, rien ne garantit le lien entre entropie de Shannon et la variable d'état thermodynamique appelée entropie.

Nous allons dans la suite partir de la variation d'entropie stochastique du système et nous interroger sur les différents mécanismes contribuant à cette variation d'entropie. Pour cela, nous avons besoin de discuter plus avant les contraintes existant sur les taux de sauts du système : le bilan détaillé et le bilan détaillé généralisé.

2.5 Description des taux de sauts

2.5.1 Bilan détaillé

Lorsqu'un système n'est en contact qu'avec un unique réservoir désigné par ν (par exemple un bain thermique à température fixée) et n'est soumis qu'à des forces dérivant d'un potentiel $U(c,h)$, il doit atteindre aux temps longs l'état d'équilibre correspondant à l'Eq 1.8. Une manière d'assurer ceci pour les processus de sauts est de garantir le bilan détaillé [57]

$$\frac{w^h(c,c';\nu)}{w^h(c',c;\nu)} = \frac{p_{eq}(c',h,\nu)}{p_{eq}(c,h,\nu)} \tag{1.10}$$

où $w^h(c,c';\nu)$ est la probabilité de saut par unité de temps entre les configurations c et c' lorsque le paramètre de contrôle intervenant dans le potentiel vaut h et que le saut s'effectue via le mécanisme ν (c'est-à-dire que l'énergie est échangée avec le réservoir ν lors du saut). Cette

2. Un exemple d'une telle fonctionnelle a récemment été proposé par C. Maes et al. [35, 56]

propriété de bilan détaillé est équivalente à l'absence de courant de probabilité moyen entres les états c et c' dans le système à l'équilibre. En effet, le courant de probabilité entre les états c et c' pour un système à l'équilibre avec le réservoir ν et le paramètre de contrôle h fixé s'écrit

$$J^h_{eq}(c, c', \nu) = p_{eq}(c, h, \nu) w^h(c, c'; \nu) - p_{eq}(c', h, \nu) w^h(c', c; \nu) = 0, \tag{1.11}$$

par définition et quels que soient les états c et c'. Il est important de noter qu'il existe différentes manières pour paramétrer les taux de sauts tout en respectant le bilan détaillé. Pour le dire autrement, l'Eq. 1.10 est une contrainte qui peut être vérifiée par deux ensembles de taux différents. Les dynamiques obtenues seront alors différentes mais rejoindront toutes le même état d'équilibre.

2.5.2 Bilan détaillé généralisé

En présence d'une force non-conservative $g(h)$, ou d'un ensemble de forces non-conservatives, $g(h)$ et $d(c, c')$ sont alors des vecteurs, le système n'atteindra jamais un état d'équilibre mais rejoindra plutôt un état de non équilibre stationnaire, tout comme il le ferait en présence de plusieurs réservoirs. Le bilan détaillé généralisé permet d'écrire les taux de sauts pour un tel système

$$\frac{w^h(c, c'; \nu)}{w^h(c', c; \nu)} = \frac{p_{eq}(c', h, \nu)}{p_{eq}(c, h, \nu)} \exp\left(\beta^{(\nu)} g(h)\, d(c, c')\right) \tag{1.12}$$

où $d(c, c')$ représente comme précédemment la variation d'une quantité physique conjuguée à $g(h)$ lorsque le système passe de l'état c à l'état c'. On a bien sûr $d(c, c') = -d(c', c)$. En l'absence de forces non-conservatives, le bilan détaillé généralisé redonne le bilan détaillé de l'Eq 1.10.

Notons que le bilan détaillé généralisé est parfois appelé bilan détaillé local [58]. La paramétrisation des taux de sauts selon le bilan détaillé local garantit que le travail des forces non-conservatives est soit dissipé dans les réservoirs sous forme de chaleur soit transformé en énergie cinétique pour le système comme nous le discutons plus loin (Eq. 1.21).

2.5.3 Taux de sauts et réservoirs multiples

Dans le cas où plusieurs réservoirs ν appartenant à un ensemble de réservoirs $\mathcal{R}$ sont présents, il existe plusieurs mécanismes pouvant permettre les sauts dans le système [20]. Chaque mécanisme correspond à un saut où le système n'échange de l'énergie qu'avec un unique réservoir. Le système peut donc faire un saut en échangeant uniquement de l'énergie avec le réservoir ν. Le taux de sauts correspondant sera $w^h(c, c'; \nu)$ et vérifiera la relation de bilan détaillé généralisée de l'Eq 1.12 pour ce réservoir. Dans ce cas, les taux de sauts réels du système pour passer d'un état c à un état c' sont

$$w^h(c, c') = \sum_{\nu \in \mathcal{R}} w^h(c, c'; \nu), \tag{1.13}$$

dans le cas où plusieurs réservoirs sont présents. Il est évident que ces nouveaux taux de sauts réels du système ne vérifient en général ni la relation de bilan détaillé généralisée de l'Eq 1.12, ni le bilan détaillé de l'Eq 1.10 même lorsque $g(h) = 0$. Dans ce dernier cas, le système est dans un état hors équilibre à cause des différents réservoirs.

2.6 Production d'entropie de trajectoire

L'entropie d'un système est une variable d'état. Nous noterons $\Delta S(0,\tau) = S_\tau(c_\tau) - S_0(c_0)$ sa variation entre les temps $t = 0$ et $t = \tau$. On peut écrire également l'entropie du système en faisant apparaître l'ensemble des états visités par le système lors d'une trajectoire. Si on découpe l'intervalle de temps $[0,\tau]$ en n pas de temps infinitésimaux, on peut écrire

$$\Delta S(0,\tau) = \sum_{j=1}^{n} \left(S_{t_j}(c_{t_j}) - S_{t_{j-1}}(c_{t_{j-1}}) \right), \tag{1.14}$$

$$= \sum_{j=1}^{n} \ln \frac{p_{t_{j-1}}(c_{t_{j-1}})}{p_{t_j}(c_{t_j})}. \tag{1.15}$$

Notons qu'ici la somme ne porte pas sur le nombre de sauts dans la trajectoire mais sur le nombre n de pas de temps infinitésimaux. On peut maintenant séparer la production d'entropie en deux termes [59] en utilisant le fait que l'entropie produite dans le système est égale à la production totale d'entropie à laquelle on soustrait l'entropie produite dans les réservoirs :

$$\Delta S(0,\tau) = \Delta S_{tot}[c_\cdot] - \sum_{\nu\in\mathcal{R}} \Delta S_r^{(\nu)}[c_\cdot]. \tag{1.16}$$

La production totale d'entropie est donnée par

$$\Delta S_{tot}[c_\cdot] = \sum_{j=1}^{n} \ln \frac{p_{t_{j-1}}(c_{t_{j-1}}) w_{t_j}(c_{t_{j-1}}, c_{t_j}; \nu_j)}{p_{t_j}(c_{t_j}) w_{t_j}(c_{t_j}, c_{t_{j-1}}; \nu_j)}, \tag{1.17}$$

$$= \sum_{j=1}^{n} \ln \frac{p_{t_j}(c_{t_{j-1}}) w_{t_j}(c_{t_{j-1}}, c_{t_j}; \nu_j)}{p_{t_j}(c_{t_j}) w_{t_j}(c_{t_j}, c_{t_{j-1}}; \nu_j)} - \sum_{j=1}^{n} \ln \frac{p_{t_j}(c_{t_{j-1}})}{p_{t_{j-1}}(c_{t_{j-1}})}, \tag{1.18}$$

$$= \sum_{j=1}^{N} \ln \frac{p_{t_j}(c_{t_{j-1}}) w_{t_j}(c_{t_{j-1}}, c_{t_j}; \nu_j)}{p_{t_j}(c_{t_j}) w_{t_j}(c_{t_j}, c_{t_{j-1}}; \nu_j)} - \int_0^\tau \mathrm{d}t\, \partial_t (\ln p_t)(c_t), \tag{1.19}$$

où la notation $(\partial_t \ln p_t)(c_t)$ a été choisie pour expliciter que la dérivée temporelle n'agit que sur la dépendance explicite en temps de la probabilité p_t et pas sur la dépendance temporelle provenant de la trajectoire. Notons que la somme sur les pas de temps infinitésimaux du premier terme de l'Eq. 1.19 est devenue une somme sur les N sauts car seuls les termes comprenant un saut contribuent à cette somme. La production d'entropie dans le réservoir ν vaut quant à elle

$$\Delta S_r^{(\nu)}[c_\cdot] = \sum_{j=1}^{N} \delta_{\nu\nu_j} \ln \frac{w_{t_j}(c_{t_{j-1}}, c_{t_j}; \nu)}{w_{t_j}(c_{t_j}, c_{t_{j-1}}; \nu)}. \tag{1.20}$$

Dans cette dernière production d'entropie, nous avons introduit le symbole de Kronecker $\delta_{\nu\nu_j}$ car seules les transitions avec le mécanisme $\nu_j = \nu$ participent à la production d'entropie de ce réservoir. Notons que entre les sauts, $\Delta S_r^{(\nu)}$ est une fonction constante du temps tandis qu'en général $\Delta S(0,\tau)$ et ΔS_{tot} ne sont pas constantes mais continues en fonction du temps. Toutes ces fonctions, $\Delta S_r^{(\nu)}$,$\Delta S(0,\tau)$ et ΔS_{tot} sont discontinues à chaque temps de saut τ_j. On peut relier la production d'entropie des réservoirs aux chaleurs introduites précédemment en

utilisant la relation de bilan détaillé généralisée 1.12 et le fait que $w_{t_j} = w^{h_{t_j}}$. En effet, lorsque les températures des thermostats sont indépendantes du temps, nous avons

$$\Delta S_r^{(\nu)}[c_\cdot] = \beta^{(\nu)} \sum_{j=1}^{N} \delta_{\nu\nu_j} \left[U(c_{t_{j-1}}, h_{t_{j-1}}) - U(c_{t_j}, h_{t_j}) + g(h_{t_j}) d(c_{t_{j-1}}, c_{t_j}) \right] = -\beta^{(\nu)} Q^\nu[c_\cdot] \quad (1.21)$$

où Q^ν est la chaleur reçue par le système depuis le réservoir ν. Ce lien avec la chaleur dissipée vers le réservoir ν explique la dénomination de variation d'entropie de réservoir pour la quantité introduite à l'Eq 1.20.

2.7 Moyenne sur les chemins, les sauts ou les configurations

Nous avons dans les paragraphes précédents déterminé les productions d'entropie de trajectoires pour le système et les réservoirs, ainsi que la production totale d'entropie. Nous nous intéressons à présent aux moyennes d'ensemble de ces quantités.

2.7.1 Somme sur tous les chemins

Nous notons $\sum_{[c_\cdot]}$ la somme sur tous les chemins $[c_\cdot]$ possibles. Explicitement, il faut sommer sur tous les nombres de sauts possibles N dans une trajectoire, sur tous les temps de sauts correspondant t_j avec j allant de 0 à N, sur tous les mécanismes possibles pour chaque saut et sur toutes les configurations c_j visitées entre chaque saut

$$\sum_{[c_\cdot]} \equiv \sum_{N=0}^{\infty} \int_0^\tau \mathrm{d}t_1 \int_{t_1}^\tau \mathrm{d}t_2 \int_{t_2}^\tau \mathrm{d}t_3 \cdots \int_{t_{N-1}}^\tau \mathrm{d}t_N \sum_{\nu_1,\nu_2,\cdots,\nu_N} \sum_{c_0,c_1,\cdots,c_N} . \quad (1.22)$$

Cette somme est donc relativement complexe et n'est utile que dans un but symbolique. Notons que le $(n+1)$-ème saut ne peut avoir lieu qu'après le n-ème saut.

2.7.2 Probabilité d'une configuration et d'un saut au temps t

La probabilité d'être dans la configuration c au temps t est donnée par

$$\langle \delta_{cc_t} \rangle = \sum_{[c_\cdot]} \mathcal{P}[c_\cdot] \delta_{cc_t} = p_t(c), \quad (1.23)$$

où $\mathcal{P}[c_\cdot]$ est la probabilité de la trajectoire $[c_\cdot]$ et δ_{cc_t} le symbole de Kronecker valant 1 si la configuration visitée au temps t est la configuration c et 0 sinon. Dans l'Eq. 1.23, on a pu sommer sur toutes les configurations visitées par le système, sauf sur celles où le système se trouve au temps t. On extrait ainsi de la probabilité de chemin la probabilité d'être dans l'état c au temps t.

Pour effectuer un saut au temps t de c vers c' avec le mécanisme ν, il faut s'assurer que le temps t correspond à l'un quelconque des temps de sauts t_j de la trajectoire $[c_\cdot]$ avec le bon mécanisme et que les états visités avant et après le saut sont les bons

$$\left\langle \sum_{j=1}^{N} \delta(t - t_j) \delta_{cc_{j-1}} \delta_{c'c_j} \delta_{\nu\nu_j} \right\rangle = p_t(c) w^{h_t}(c, c'; \nu). \quad (1.24)$$

2.7.3 Espérance des observables fonctionnelles de chemin

On note génériquement $\Delta\mathcal{A}[c_.]$ une fonctionnelle du chemin $[c_.]$. La valeur moyenne de cette quantité est

$$\langle \Delta\mathcal{A}[c_.]\rangle = \sum_{[c_.]} \mathcal{P}[c_.]\Delta\mathcal{A}[c_.]. \tag{1.25}$$

Pour des quantités dépendantes de la configuration dans laquelle se trouve le système à tous les temps de la forme $\int_0^\tau \mathrm{d}t f_t(c_t)$, où f_t est une fonction de $\mathcal{C} \to \mathbb{R}$, cette moyenne est simple à calculer car l'intégration sur le temps t commute avec toutes les sommes apparaissant dans l'Eq 1.22. Ainsi, on a

$$\left\langle \int_0^\tau \mathrm{d}t f_t(c_t) \right\rangle = \int_0^\tau \mathrm{d}t \left\langle \sum_c f_t(c)\delta_{cc_t} \right\rangle = \int_0^\tau \mathrm{d}t \sum_c p_t(c) f_t(c), \tag{1.26}$$

où nous sous-entendons par $\sum_c$ la somme $\sum_{c\in\mathcal{C}}$ afin d'alléger la notation.

Dans le cas particulier où la quantité $\Delta\mathcal{A}[c_.]$ s'écrit sous la forme d'une somme sur les sauts effectués par le système d'une quantité $\Delta\mathcal{A}_{t_j}(c_{j-1}, c_j; \nu_j)$, comme c'est le cas pour les entropies de trajectoire, une simplification peut s'opérer également. En effet,

$$\begin{aligned} \Delta\mathcal{A}[c_.] &= \sum_{j=1}^N \Delta\mathcal{A}_{t_j}(c_{j-1}, c_j; \nu_j) && (1.27)\\ &= \int_0^\tau \mathrm{d}t \sum_{c,c',\nu} \Delta\mathcal{A}_t(c, c'; \nu) \sum_{j=1}^N \delta(t - t_j)\delta_{cc_{j-1}}\delta_{c'c_j}\delta_{\nu\nu_j} && (1.28) \end{aligned}$$

Alors en utilisant l'Eq 1.24, on obtient plus explicitement la valeur moyenne sur les chemins de $\Delta\mathcal{A}[c_.]$, c'est-à-dire

$$\langle \Delta\mathcal{A}[c_.]\rangle = \int_0^\tau \mathrm{d}t \sum_{c,c',\nu} p_t(c) w^{h_t}(c, c'; \nu)\Delta\mathcal{A}_t(c, c'; \nu). \tag{1.29}$$

Si de surcroît nous prenons la valeur moyenne d'une quantité qui vérifie $\Delta\mathcal{A}_t(c, c'; \nu) = -\Delta\mathcal{A}_t(c', c; \nu)$ alors nous pouvons symétriser l'expression précédente pour écrire

$$\langle \Delta\mathcal{A}[c_.]\rangle = \frac{1}{2}\int_0^\tau \mathrm{d}t \sum_{c,c',\nu} J_t^{h_t}(c, c'; \nu)\Delta\mathcal{A}_t(c, c'; \nu), \tag{1.30}$$

où nous avons défini le courant de probabilité du mécanisme ν entre les états c et c' par

$$J_t^h(c, c'; \nu) = p_t(c)w^h(c, c'; \nu) - p_t(c')w^h(c', c; \nu). \tag{1.31}$$

2.8 Propriétés des productions d'entropie

2.8.1 Productions d'entropie moyennes

La valeur moyenne de l'entropie totale définie Eq 1.19 peut s'écrire en utilisant l'Eq. 1.30

$$\langle \Delta S_{tot}[c_.]\rangle = \frac{1}{2}\int_0^\tau \mathrm{d}t \sum_{c,c',\nu} J_t^{h_t}(c, c'; \nu) \ln \frac{p_t(c)w^{h_t}(c, c'; \nu)}{p_t(c')w^{h_t}(c', c; \nu)}. \tag{1.32}$$

Lorsque le courant de probabilité est positif alors la fraction dans le logarithme est supérieure à 1. Le logarithme d'un nombre plus grand que 1 est bien sûr positif. Dans le cas contraire, lorsque le courant de probabilité est négatif, la fraction dans le logarithme est inférieure à 1 et le produit reste toujours positif. La moyenne de la production totale d'entropie est donc l'intégrale sur le temps d'une quantité toujours positive et l'est donc elle même. En revanche, la production d'entropie dans les réservoirs n'est pas nécessairement positive et s'écrit pour chaque réservoir :

$$\left\langle \Delta S_r^{(\nu)}[c_\cdot] \right\rangle = \frac{1}{2}\int_0^\tau \mathrm{d}t \sum_{c,c',\nu} J_t^{h_t}(c,c';\nu) \ln \frac{w^{h_t}(c,c';\nu)}{w^{h_t}(c',c;\nu)}. \tag{1.33}$$

2.8.2 Variables cachées et production d'entropie

Variables cachées - Lorsque l'on cherche à modéliser un système physique, on cherche le modèle le plus simple possible qui décrit bien les comportements du système. Ce faisant, il est relativement aisé d'ignorer certaines configurations microscopiques du système, voire certains degrés de liberté. Imaginons que nous regroupions des configurations de l'espace $\mathcal{C}$ dans un même et unique "super" état e_i. Nous pouvons ainsi réaliser une partition de l'espace des états $\mathcal{C}$ en plusieurs sous ensembles $e_i \subset \mathcal{C}$ de telle sorte que $\bigcup_i e_i = \mathcal{C}$ et $e_i \cap e_j = \emptyset$ quels que soient i et j. Nous pouvons alors donner la production totale d'entropie moyenne pour ce système décrit avec des supers états

$$\langle \Delta S_{tot}^{cg}[c_\cdot] \rangle = \frac{1}{2}\int_0^\tau \mathrm{d}t \sum_{e,e',\nu} K_t^{h_t}(e,e';\nu) \ln \frac{\varphi_t(e)\omega^{h_t}(e,e';\nu)}{\varphi_t(e')\omega^{h_t}(e',e;\nu)}, \tag{1.34}$$

où nous définissons la probabilité d'un super état par

$$\varphi_t(e) = \sum_{c\in e} p_t(c) \tag{1.35}$$

et le taux de sauts d'un super état e vers un super état e' sous l'influence du mécanisme ν par

$$\omega^{h_t}(e,e';\nu) = \sum_{c\in e} \frac{p_t(c)}{\varphi_t(e)} \sum_{c'\in e'} w^{h_t}(c,c';\nu). \tag{1.36}$$

Le courant de probabilité du mécanisme ν entre un super état e et un super état e' est donné par

$$K_t^h(e,e';\nu) = \varphi_t(e)\omega^h(e,e';\nu) - \varphi_t(e')\omega^h(e',e;\nu) = \sum_{c\in e}\sum_{c'\in e'} J_t^h(c,c';\nu). \tag{1.37}$$

Si on utilise l'inégalité 1.68 de l'appendice E en considérant x_i comme la probabilité de saut de la configuration c vers la configuration c' et y_i la probabilité du saut entres les mêmes configurations mais effectué dans le sens opposé, nous pouvons conclure que la production d'entropie de l'Eq. 1.34 pour le système décrit avec les supers états est sous estimée par rapport à la production d'entropie avec la connaissance complète du système, c'est-à-dire :

$$\langle \Delta S_{tot}[c_\cdot] \rangle \geq \langle \Delta S_{tot}^{cg}[c_\cdot] \rangle . \tag{1.38}$$

Mécanisme caché - Une autre manière de décrire un système de façon incomplète est d'ignorer certains mécanismes ν induisant des transitions. Cela veut dire en d'autres termes que l'on

oublie un réservoir en contact avec le système. La production d'entropie totale s'écrit alors avec des taux de sauts faisant intervenir plusieurs mécanismes, par exemple $\sum_{\nu\in\mathcal{R}_i} w^{h_t}(c,c';\nu)$ où les $\mathcal{R}_i$ forment une partition de l'ensemble des réservoirs $\mathcal{R}$. Alors, toujours à l'aide de l'appendice 1.68, nous concluons que, ce faisant, la production totale d'entropie est sous estimée [60, 61].

3 Processus de diffusion

Nous traitons en parallèle dans cette thèse les processus de sauts et les processus de diffusion. Dans la suite, on considérera que le système est une particule brownienne évoluant dans un potentiel et soumise à une force non-conservative [3]. Un grand nombre de phénomènes peuvent être décrits par une équation de Langevin : courant dans un circuit électrique soumis aux fluctuations thermiques, suspension colloïdale soumise à un forçage, réseaux génétiques ou chimiques...

Nous donnons ici les expressions des entropies stochastiques, du travail et de la chaleur pour un système décrit par une équation de Langevin en contact avec plusieurs thermostats. Ces expressions figurent dans les travaux de U. Seifert [27] (eq. 14) dans le cas d'un unique thermostat, dans ceux de A. Imparato et L. Peliti [18] (Eq. 34) pour les systèmes inertiels et dans ceux de Y. Chernyak et al. [62] (Eq. 36) pour le cas du bruit multiplicatif, c'est-à-dire dans le cas où le coefficient de diffusion dépend de la position de la particule. Dans la Ref. [60], C. Van den Broeck et M. Esposito ont établi les différentes productions d'entropie stochastiques pour un système en contact avec plusieurs réservoirs dans le cas discret et pour un réservoir dans le cas des processus continus. Les expressions que nous donnons ici étendent la définition des productions d'entropie stochastique au cas où plusieurs thermostats sont présents, cas qui à notre connaissance n'avait pas encore été traité pour les processus diffusifs.

3.1 Équation de Langevin dans la limite sur-amortie

On s'intéresse à un processus de Langevin unidimensionnel x_t sans terme inertiel. On suppose que la particule est en contact avec plusieurs thermostats ν à température $T_t^{(\nu)}$ et suit la dynamique de Langevin [63]

$$\gamma\dot{x}_t = F(x_t,h_t) + \sum_\nu \eta_t^{(\nu)}\sqrt{2\gamma^{(\nu)}T_t^{(\nu)}}, \tag{1.39}$$

où $\gamma = \sum_\nu \gamma^{(\nu)}$ est le coefficient de friction total ressenti par la particule brownienne, $F(x,h_t) = -\partial_x V(x,h_t) + g(h_t)$ la force agissant sur cette particule et $\eta_t^{(\nu)}$ un bruit blanc gaussien de moyenne nulle et de variance $\langle \eta_t^{(\nu)}\eta_{t'}^{(\nu')}\rangle = \delta_{\nu\nu'}\delta(t-t')$. Cette équation de Langevin suppose que chaque bain est toujours à l'équilibre à température $T_t^{(\nu)}$ malgré le mouvement de la particule brownienne qui peut être fortement hors-équilibre. Les particules de chaque bain satisfont donc à la relation d'Einstein $\mathcal{D}_t^{(\nu)} = T_t^{(\nu)}/\gamma^{(\nu)}$ reliant le coefficient de diffusion $\mathcal{D}_t^{(\nu)}$ des particules du bain ν, la température $T^{(\nu)}$ et le coefficient de friction $\gamma^{(\nu)}$ dans ce même bain. On suppose donc qu'une telle relation de bilan détaillé est toujours valide pour les constituants des différents bains dans le régime loin de l'équilibre où l'on se

3. A une dimension, cela revient par exemple à considérer une particule évoluant sur un cercle. En effet, même si toutes fonctions dérivent d'un potentiel à une dimension, après une rotation sur le cercle la continuité du potentiel n'est pas garantie et la force est alors bien non-conservative.

place, c'est-à-dire pour chaque mécanisme ν pris séparément. La particule brownienne ne vérifie quant à elle plus une telle relation dès lors que celle-ci est mise hors de l'équilibre. C'est le cas par exemple si au moins deux bains à températures différentes sont présents. La friction et la force aléatoire étant dues aux particules du bain, il est normal de choisir dans l'équation de Langevin un bruit gaussien $\eta_t^{(\nu)}\sqrt{2\gamma^{(\nu)}T_t^{(\nu)}}$ dont la variance est choisie pour obtenir le coefficient de diffusion attendu en l'absence de force $F(x,h)$ agissant sur le système. En présence de force, on suppose que les propriétés des bains ne changent pas dans la mesure où la particule brownienne est faiblement couplée aux bains. On introduit pour simplifier les notations suivantes

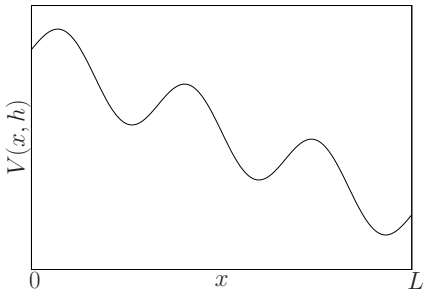


FIGURE 1.1 – Potentiel incliné par une force non-conservative.

$$\dot{x}_t = u(x_t,h_t) + \eta_t\sqrt{2\sum_\nu D_t^{(\nu)}}, \tag{1.40}$$

où $u(x,h_t) = F(x,h_t)/\gamma$ est appelé terme convectif et $D_t^{(\nu)} = T_t^{(\nu)}\gamma^{(\nu)}/\gamma^2 = \mathcal{D}_t^{(\nu)}(\gamma^{(\nu)}/\gamma)^2$ le coefficient de diffusion propre au bain ν. On a utilisé la propriété de stabilité de la distribution gaussienne pour construire le bruit $\eta_t\sqrt{2\sum_\nu D_t^{(\nu)}} = \sum_\nu \eta^{(\nu)}\sqrt{2D_t^{(\nu)}}$ résultant de la somme des bruits thermiques provenant de chaque réservoir. Le bruit η_t est toujours de moyenne nulle et delta-corrélé $\langle\eta_t\eta_{t'}\rangle = \delta(t-t')$. Le coefficient de diffusion de la particule brownienne est donc $D_t = \sum_\nu D_t^{(\nu)}$ et ne vérifie bien sûr pas la relation d'Einstein, comme dit plus haut, si la particule brownienne est hors de l'équilibre (dès que les $T^{(\nu)}$ sont différents).

3.2 Équation de Fokker-Planck

L'équation de Fokker-Planck associée à l'équation de Langevin 1.39 et vérifiée par la probabilité $p_t(x)$ pour la particule brownienne d'être en x au temps t est

$$\partial_t p_t(x) = -\partial_x J_t(x). \tag{1.41}$$

Le courant de probabilité total est donné par

$$J_t(x) = p_t(x)u(x,h_t) - \sum_\nu D_t^{(\nu)}\partial_x p_t(x) \tag{1.42}$$

où nous avons introduit $u(x,h_t) = F(x,h_t)/\gamma$ pour écrire le terme convectif du courant. On voit que la partie diffusive comprend des contributions pour chaque bain thermique qui s'additionnent linéairement. On peut obtenir la même propriété pour le terme convectif en introduisant $u^{(\nu)}(x,h_t) = F(x,h_t)\gamma^{(\nu)}/\gamma^2$ de telle sorte que $u(x,h_t) = \sum_\nu u^{(\nu)}(x,h_t)$. Alors le courant total s'écrit comme une somme de courant $J_t^{(\nu)}(x)$ propre à l'interaction avec chaque bain thermique

$$J_t^{(\nu)}(x) = p_t(x)u^{(\nu)}(x,h_t) - D_t^{(\nu)}\partial_x p_t(x). \tag{1.43}$$

La force $F(x,h_t)$ exercée sur la particule brownienne va engendrer de la dissipation sous forme de chaleur dans chacun des réservoirs. Plus la particule brownienne est couplée au bain thermique ν plus la dissipation aura lieu dans ce bain ($\gamma^{(\nu)}/\gamma$ représente la probabilité que la particule brownienne subisse un choc avec une particule du bain ν). Nous allons donc voir au paragraphe 3.4 qu'il est raisonnable de considérer la décomposition $J_t(x) = \sum_\nu J_t^{(\nu)}(x)$ du courant dans la mesure où elle permet de relier la chaleur et la variation d'entropie de chaque thermostat.

3.3 Travail et chaleur

La force agissant sur la particule brownienne comprend une partie conservative et une partie non-conservative $F(x,h_t) = -\partial_x V(x,h_t) + g(h_t)$ où $V(x,h_t)$ est l'énergie potentielle de la particule au temps t. L'énergie interne du système est $U = V + E$ où E est l'énergie cinétique de la particule (négligeable dans la limite de grande viscosité). De même que dans le cas discret, on peut écrire la variation de l'énergie interne entre le temps final et initial comme

$$\Delta U(0,\tau) = \int_0^\tau \mathrm{d}t\, \partial_t U(x_t,h_t) = W[x_.] + Q[x_.], \tag{1.44}$$

où nous avons introduit le travail des forces conservatives et non-conservative

$$W[x_.] \equiv \int_0^\tau \mathrm{d}t\, \dot{h}_t \partial_h U(x_t,h_t) + \int_0^\tau \mathrm{d}t\, \dot{x}_t g(h_t). \tag{1.45}$$

La chaleur provenant de l'environnement (i.e. un ou plusieurs réservoirs) et reçue par le système est

$$Q[x_.] \equiv \int_0^\tau \mathrm{d}t\, \dot{x}_t \circ \partial_x U(x_t,h_t) - \int_0^\tau \mathrm{d}t\, \dot{x}_t g(h_t) = -\int_0^\tau \mathrm{d}t\, \dot{x}_t \circ F(x_t,h_t), \tag{1.46}$$

où le produit $\circ$ dans l'intégrale stochastique désigne le produit au sens Stratonovitch défini dans l'appendice C. Nous allons voir que la chaleur Q reçue par le système peut se décomposer en chaleur reçue provenant des différents thermostats à température constante comme dans le cas discret. Cette décomposition revient à trouver une écriture pour le changement d'entropie du système en termes de production totale d'entropie et de production d'entropie dans les réservoirs.

3.4 Productions d'entropie de trajectoire

De même que dans le cas des processus de sauts, on note $S_t(x_t) = -\ln p_t(x_t)$ l'entropie stochastique du système constitué de la particule brownienne. La production d'entropie du système entre les instants $t = 0$ et $t = \tau$ est donnée par

$$\begin{aligned}
\Delta S(0,\tau) &= \int_0^\tau \mathrm{d}t\, \partial_t(S_t(x_t)) = -\int_0^\tau \mathrm{d}t\, \dot{x}_t \circ \partial_x \ln p_t(x_t) + \int_0^\tau \mathrm{d}t\, (\partial_t S_t)(x_t) \\
&= \int_0^\tau \mathrm{d}t \sum_\nu \left(u^{(\nu)}(x_t,h_t) + \eta_t^{(\nu)} \sqrt{2D_t^{(\nu)}} \right) \circ \left(\frac{J_t^{(\nu)}(x_t)}{p_t(x_t) D_t^{(\nu)}} - \frac{u^{(\nu)}(x_t)}{D_t^{(\nu)}} \right) \\
&\quad + \int_0^\tau \mathrm{d}t\, (\partial_t S_t)(x_t)
\end{aligned} \tag{1.47}$$

où nous avons utilisé les Eqs. 1.39 et 1.42 et le fait que $\ln p_t(x)$ est une quantité indépendante du bain ν considéré. On peut séparer $\Delta S(0,\tau)$ en deux contributions : La production totale d'entropie donnée par

$$\Delta S_{tot}[x_.] = \int_0^\tau \mathrm{d}t \sum_\nu \left(u^{(\nu)}(x_t,h_t) + \eta_t^{(\nu)} \sqrt{2D_t^{(\nu)}} \right) \circ \frac{J_t^{(\nu)}(x_t)}{p_t(x_t) D_t^{(\nu)}} + \int_0^\tau \mathrm{d}t\, (\partial_t S_t)(x_t), \tag{1.48}$$

et la production d'entropie du réservoir ν qui vaut

$$\Delta S_r^{(\nu)}[x_.] = \int_0^\tau \mathrm{d}t\, \left(u^{(\nu)}(x_t,h_t) + \eta_t^{(\nu)} \sqrt{2D_t^{(\nu)}} \right) \circ \frac{u^{(\nu)}(x_t,h_t)}{D_t^{(\nu)}}. \tag{1.49}$$

Remarquons que dans le cas où la température de chaque bain est indépendante du temps, nous pouvons écrire que la chaleur fournie par le bain ν au système est donnée par $Q^{(\nu)}[x_.] \equiv -T^{(\nu)}\Delta S_r^{(\nu)}[x_.]$. Alors, puisque $T^{(\nu)}u^{(\nu)}(x,h)/D^{(\nu)} = F(x,h)$, la somme des chaleurs reçues par le système depuis les différents bains est la chaleur totale obtenue à l'Eq.1.46, autrement dit nous avons comme attendu $\sum_\nu T^{(\nu)}\Delta S_r^{(\nu)}[x_.] = -Q[x_.]$.

3.5 Propriétés des productions d'entropie

3.5.1 Productions d'entropie moyennes

Le même problème que dans le cas discret (équation maîtresse) survient ici pour le cas continu (équation de Fokker-Planck) : Les entropies stochastiques et la chaleur sont des quantités qui dépendent des "sauts" effectués par le système. Ce problème se manifeste dans le cas continu par la nécessité d'introduire le produit de Stratonovitch dans les intégrales où figure la vitesse $\dot{x}_t$ quand elle est multipliée par un autre processus aléatoire. Nous faisons le choix de ce produit car c'est le produit qui conserve le calcul intégral ordinaire dans les intégrales stochastiques : ainsi nous avons toujours le théorème fondamental de l'analyse pour le produit de Stratonovitch (par exemple $2\int^\tau \mathrm{d}t\, \dot{x}_t \circ x_t = x_\tau^2$) ce qui était essentiel dans les définitions du travail et de la chaleur afin de respecter le premier principe. En utilisant l'appendice 4, nous pouvons écrire les intégrales des Eqs. 1.48 et 1.49 dans la prescription de Itô en modifiant légèrement les quantités intégrées. Cela permet d'écrire les différentes productions d'entropies stochastiques en termes des fonctions de x_t et de η_t seules comme suit

$$\begin{aligned}
\Delta S_{tot}[x_.] &= \int_0^\tau \mathrm{d}t \sum_\nu \left(u^{(\nu)}(x_t,h_t) + \eta_t^{(\nu)}\sqrt{2D_t^{(\nu)}} + D_t^{(\nu)}\partial_x \right) \frac{J_t^{(\nu)}(x_t)}{p_t(x_t)D_t^{(\nu)}} + \int_0^\tau \mathrm{d}t\, (\partial_t S_t)(x_t), \\
\Delta S_r^{(\nu)}[x_.] &= \int_0^\tau \mathrm{d}t \left(u^{(\nu)}(x_t,h_t) + \eta_t^{(\nu)}\sqrt{2D_t^{(\nu)}} + D_t^{(\nu)}\partial_x \right) \frac{u^{(\nu)}(x_t,h_t)}{D_t^{(\nu)}}.
\end{aligned} \tag{1.50}$$

dont on obtient aisément, à l'aide de l'Eq. 1.66 fournie en appendice 4, les valeurs moyennes suivantes [60] :

$$\left\langle \Delta S_{tot}[x_.] \right\rangle = \int_0^\tau \mathrm{d}t \int \mathrm{d}x \sum_\nu \frac{\left(J_t^{(\nu)}(x)\right)^2}{p_t(x)D_t^{(\nu)}}, \tag{1.51}$$

$$\left\langle \Delta S_r^{(\nu)}[x_.] \right\rangle = \int_0^\tau \mathrm{d}t \int \mathrm{d}x\, \frac{J_t^{(\nu)}(x)u^{(\nu)}(x,h_t)}{D_t^{(\nu)}}. \tag{1.52}$$

Remarquons que nous avons utilisé le fait que dans les intégrales au sens Itô des Eqs. 1.50 les moyennes où figure le bruit ne contribuent pas comme signalé dans l'appendice B. On obtient alors bien une production d'entropie totale positive (puisque $p_t(x)$ et $D_t^{(\nu)}$ sont toujours positifs) en accord avec le second principe de la thermodynamique.

3.5.2 Variables cachées et production d'entropie

Comme dans le cas discret, la production totale d'entropie est affectée à la baisse par l'oubli d'un mécanisme ν intervenant dans la description du système considéré [60]. En effet,

en utilisant l'inégalité 1.72 nous voyons que

$$\langle \Delta S_{tot}[x_.] \rangle \geq \int_0^\tau \mathrm{d}t \int \mathrm{d}x \, \frac{\left(\sum_\nu J_t^{(\nu)}(x) \right)^2}{p_t(x) \sum_\nu D_t^{(\nu)}} \geq 0. \tag{1.53}$$

Remarquons qu'une sous-estimation de la production totale d'entropie doit pouvoir se mesurer à l'aide d'un théorème de fluctuations dans le cas où l'énergie du système est extensive. Ceci nous semble particulièrement utile lorsque l'on cherche à décrire un système de façon optimale, c'est-à-dire en utilisant un nombre de variables correspondant exactement au nombre de degrés de liberté du système.

Conclusion

Dans ce premier chapitre, nous avons introduit à l'aide du premier et second principe les définitions du travail, de la chaleur et des différentes productions d'entropie intervenant dans la thermodynamique stochastique. Nous avons vu comment l'existence d'un état d'équilibre apporte des contraintes sur les quantités utilisées en vue de décrire un système. Ces contraintes s'appellent bilan détaillé ou relation d'Einstein dans les cas évoqués. Nous avons rappelé les différents moyens de mettre hors de l'équilibre un système et vu que si l'on ignorait des degrés de liberté, on sous estimait sa production d'entropie. Nous allons à présent étudier dans le prochain chapitre la réponse linéaire des systèmes initialement hors de l'équilibre. Nous allons voir que les différentes productions d'entropie jouent un rôle de premier plan dans la généralisation du théorème de fluctuation-dissipation (FDT).

4 Appendice

On s'intéresse ici à la définition précise des intégrales où figure un processus stochastique. C'est le cas par exemple de la chaleur et des productions d'entropie qui contiennent des intégrales du bruit $\eta_t^{(\nu)}$ ou de la vitesse $\dot{x}_t$. On donne également à la fin de cet appendice deux inégalités utiles lorsque l'on cherche à montrer que la description d'un système avec un nombre insuffisant de variables engendre une sous estimation de la production d'entropie.

A Équation de Langevin discrétisée

Un certain nombre de calculs nécessitent l'emploi de l'équation de Langevin intégrée sur un faible intervalle de temps $\Delta\tau$ afin d'obtenir une description discrète de la dynamique. C'est le cas notamment lorsqu'on veut simuler numériquement l'évolution d'un processus de Langevin [64] ou lorsqu'on souhaite effectuer une intégrale stochastique. La procédure de discrétisation est définie de la manière suivante : L'évolution sur un temps τ est découpée en n intervalles de temps de même durée $\Delta\tau = \tau/n$. Le système se trouve à la position x_i au temps $t_i = i\Delta\tau$. L'intégrale de t_i à $t_i + \Delta\tau$ de l'équation de Langevin

$$\dot{x}_t = \sum_\nu \left(u^{(\nu)}(x_t, h_t) + \eta_t^{(\nu)} \sqrt{2D_t^{(\nu)}} \right) \tag{1.54}$$

est, si on s'arrête à l'ordre 1 en $\Delta\tau$,

$$\Delta x_i \equiv x_{i+1} - x_i = \sum_\nu \left(u^{(\nu)}(x_i, h_{t_i})\Delta\tau + dB_{t_i}^{(\nu)} \sqrt{2D_{t_i}^{(\nu)}} \right), \tag{1.55}$$

où nous avons défini $dB_t^{(\nu)} \equiv \int_t^{t+\Delta\tau} \eta_t^{(\nu)} \mathrm{d}t$ le bruit intégré provenant du bain ν. Il est utile de noter ici que les bruits $\eta_t^{(\nu)}$ et $dB_t^{(\nu)}$ sont des quantités respectivement d'ordre $\Delta\tau^{-1/2}$ et $\Delta\tau^{1/2}$. Ainsi, le développement au premier ordre en Δx_i d'une fonction $f(x_i + q\Delta x_i) = f(x_i) + q\Delta x_i \partial_x f(x_i)$ contient des contributions d'ordre $\Delta\tau^{1/2}$ et $\Delta\tau$. C'est la raison pour laquelle il faut préciser les conventions employées dans le calcul intégral stochastique contrairement au cas déterministe où Δx_i est toujours du premier ordre en $\Delta\tau$. La somme discrète $\sum_i \Delta x_i f(x_i + q\Delta x_i) = \sum_i \Delta x_i f(x_i) + q(\Delta x_i)^2 \partial_x f(x_i)$ aura différentes valeurs selon le choix de q à cause des contributions d'ordre $\Delta\tau^{1/2}$ dans Δx_i. Dans la prescription de Itô, on évalue les fonctions de la position apparaissant dans une intégrale stochastique à la position au temps t_i (cas $q = 0$) tandis que dans la prescription de Stratonovitch on évalue ces fonctions à la position au temps intermédiaire $(t_{i+1} + t_i)/2$ (cas q=1/2). Notons que l'intégration au sens Stratonovitch a pour avantage d'être symétrique par renversement du temps et suit les règles du calcul intégral habituel.

B Intégrale stochastique au sens Itô

Une intégrale stochastique avec la prescription Itô et faisant intervenir la vitesse $\dot{x}_t$ est donnée par

$$\int_0^\tau \mathrm{d}t\ \dot{x}_t f_t(x_t) = \lim_{n\to\infty} \sum_{i=0}^{n-1} \Delta\tau \left(\frac{x_{i+1} - x_i}{\Delta\tau} \right) f_{t_i}(x_i), \tag{1.56}$$

Cette prescription correspond à celle usuellement utilisée pour les intégrales de Riemann où on évalue la fonction f au début de l'intervalle de discrétisation. C'est pourquoi nous gardons la notation habituelle des intégrales de Riemann pour cette prescription.

Lorsque le bruit apparaît dans une intégrale avec la formulation Itô, nous sous-entendons la définition suivante

$$\int_0^\tau \mathrm{d}t\, \eta_t^{(\nu)} f_t(x_t) = \lim_{n\to\infty} \sum_{i=0}^{n-1} dB_{t_i} f_{t_i}(x_i). \tag{1.57}$$

Si nous sommes amenés à prendre la valeur moyenne de cette intégrale au sens Itô, nous voyons qu'elle est de moyenne nulle car le bruit $dB_{t_i} = \int_{t_i}^{t_i+d\tau} \mathrm{d}t\, \eta_t$ n'est pas corrélé à la position de la particule x_i au temps t_i.

C Intégrale stochastique au sens Stratonovitch

On définit le produit de Stratonovitch $\circ$ dans une intégrale stochastique par

$$\int_0^\tau \mathrm{d}t\, \dot{x}_t \circ f_t(x_t) = \lim_{n\to\infty} \sum_{i=0}^{n-1} \Delta x_i\; f_{t_i}\left(\frac{x_{i+1}+x_i}{2}\right). \tag{1.58}$$

On voit qu'avec cette prescription on choisit d'évaluer la fonction f au point milieu de l'intervalle de discrétisation. On effectue un développement de Taylor de f

$$\begin{aligned}
\int_0^\tau \mathrm{d}t\, \dot{x}_t \circ f_t(x_t) &= \lim_{n\to\infty} \sum_{i=0}^{n-1} \Delta x_i \left(f_{t_i}(x_i) + \frac{1}{2}\Delta x_i \partial_x f_{t_i}(x_i)\right), &(1.59)\\
&= \lim_{n\to\infty} \sum_{i=0}^{n-1} \sum_{\nu} \Big[\Delta\tau\, u^{(\nu)}(x_i,h_{t_i}) f_{t_i}(x_i) + dB_{t_i}^{(\nu)} f_{t_i}(x_i)\sqrt{2D_{t_i}^{(\nu)}} \\
&\quad + dB_{t_i}^{(\nu)} \sum_{\nu'} dB_{t_i}^{(\nu')} \sqrt{D_{t_i}^{(\nu)} D_{t_i}^{(\nu')}}\, \partial_x f_{t_i}(x_i) \Big] &(1.60)
\end{aligned}$$

Lors du passage de la première à la seconde ligne, nous avons substitué l'Eq. 1.55 et nous n'avons conservé que les contributions d'ordre au plus $\Delta\tau$. Pour aller plus loin, nous devons utiliser le fait que le produit $dB_{t_i}^{(\nu)} dB_{t_i}^{(\nu')}$ équivaut avec une probabilité 1 à $\Delta\tau\, \delta_{\nu,\nu'}$ lorsque $\Delta\tau \to 0$ comme nous le justifierons à la fin de ce paragraphe. On pourra se référer à [65, 66] pour plus de détails. Avec cette propriété du bruit brownien, nous effectuons le passage à la limite continue $\Delta\tau \to 0$ pour obtenir

$$\begin{aligned}
\int_0^\tau \mathrm{d}t\, \dot{x}_t \circ f_t(x_t) &= \int_0^\tau \mathrm{d}t \sum_{\nu} \left(u^{(\nu)}(x_t,h_{t_i}) + \eta_t^{(\nu)} \sqrt{2D_t^{(\nu)}} + D_t^{(\nu)} \partial_x \right) f_t(x_t), &(1.61)\\
&= \int_0^\tau \mathrm{d}t\, \dot{x}_t f_t(x_t) + \sum_{\nu} D_t^{(\nu)} \partial_x f_t(x_t). &(1.62)
\end{aligned}$$

Remarquons que l'on peut reproduire exactement le même calcul pour obtenir l'intégrale stochastique suivante valable quelle que soit la fonction f_t

$$\int_0^\tau \mathrm{d}t\, \eta_t^{(\nu)} \sqrt{2D_t^{(\nu)}} \circ f_t(x_t) = \int_0^\tau \mathrm{d}t \left(\eta_t^{(\nu)} f_t(x_t) \sqrt{2D_t^{(\nu)}} + D_t^{(\nu)} \partial_x f_t(x_t) \right), \tag{1.63}$$

Cet expression donne une définition précise aux intégrales stochastiques apparaissant dans la production d'entropie totale de l'Eq. 1.48 et dans la production d'entropie des réservoirs de l'Eq. 1.49.

Nous devons à présent justifier le fait que $dB_i^{(\nu)} dB_i^{(\nu')} = \Delta\tau \delta_{\nu,\nu'}$ où l'égalité représente ici la convergence en probabilité quand $\Delta\tau \to 0$. Une preuve rigoureuse est donnée dans la référence [66]. Pour avoir une idée de l'origine de cette identification, on s'intéresse au premier et second moment de la variable aléatoire $dB_t^{(\nu)} dB_t^{(\nu')}$

$$\left\langle dB_t^{(\nu)} dB_t^{(\nu')} \right\rangle = \int_t^{t+\Delta\tau} \mathrm{d}s \int_t^{t+\Delta\tau} \mathrm{d}s' \left\langle \eta_s^{(\nu)} \eta_{s'}^{(\nu')} \right\rangle = \delta_{\nu,\nu'} \Delta\tau \tag{1.64}$$

$$\begin{aligned} \left\langle dB_t^{(\nu)} dB_t^{(\nu)} dB_t^{(\nu')} dB_t^{(\nu')} \right\rangle &= \left\langle dB_t^{(\nu)} dB_t^{(\nu)} \right\rangle \left\langle dB_t^{(\nu')} dB_t^{(\nu')} \right\rangle + 2 \left\langle dB_t^{(\nu)} dB_t^{(\nu')} \right\rangle^2 \\ &= \Delta\tau^2 + 2\Delta\tau^2 \delta_{\nu,\nu'} \end{aligned} \tag{1.65}$$

où nous avons utilisé le théorème de Wick pour le calcul de la variance puisque la variable $dB_t^{(\nu)}$ est gaussienne. Ainsi la variance de $dB_t^{(\nu)} dB_t^{(\nu')}$ est d'ordre $\Delta\tau^2$ tandis que la moyenne d'ordre $\Delta\tau$. Lorsque l'on prend la limite $\Delta\tau \to 0$, la variance et la moyenne converge vers 0. La distribution de la variable aléatoire $dB_t^{(\nu)} dB_t^{(\nu')}$ devient alors très resserrée autour de sa valeur moyenne et, à la limite où $\Delta\tau$ est une quantité infinitésimale, elle devient la distribution de Dirac $\delta(dB_t^{(\nu)} dB_t^{(\nu')} - \Delta\tau\delta_{\nu,\nu'})$.

D Valeur moyenne d'intégrales stochastiques

Il nous sera particulièrement utile de connaître la valeur moyenne de l'intégrale stochastique de l' Eq. 1.63. Cette dernière s'obtient de la manière suivante :

$$\begin{aligned} \int_0^\tau \mathrm{d}t \, \sqrt{2D_t^{(\nu)}} \left\langle \eta_t^{(\nu)} \circ f_t(x_t) \right\rangle &= \int_0^\tau \mathrm{d}t \, \left\langle \eta_t^{(\nu)} f_t(x_t) \right\rangle \sqrt{2D_t^{(\nu)}} + \int_0^\tau \mathrm{d}t \int \mathrm{d}x \, D_t^{(\nu)} p_t(x) \partial_x f_t(x) \\ &= -\int_0^\tau \mathrm{d}t \int \mathrm{d}x \, f_t(x) D_t^{(\nu)} \partial_x p_t(x) \end{aligned} \tag{1.66}$$

où nous avons effectué une intégration par partie (du calcul intégral usuel) pour obtenir le résultat. De la même manière, on obtient facilement d'après l'Eq. 1.61 et la définition du courant J de l'Eq. 1.42 que quelle que soit la fonction f_t

$$\int_0^\tau \mathrm{d}t \, \langle \dot{x}_t \circ f_t(x_t) \rangle = \int_0^\tau \mathrm{d}t \int \mathrm{d}x \, J_t(x) f_t(x_t). \tag{1.67}$$

E Inégalité utile, cas discret

L'inégalité suivante peut être obtenue quels que soient les ensembles de nombres tous positifs $\{x_i\}$ et $\{y_j\}$:

$$\sum_i (x_i - y_i) \ln \frac{x_i}{y_i} \geq \sum_i (x_i - y_i) \ln \frac{\sum_l x_l}{\sum_j y_j} \tag{1.68}$$

En effet, si on pose $q_x^i = x_i / \sum_i x_i$ et $q_y^i = y_i / \sum_i y_i$ que l'on interprète comme des probabilités, nous avons grâce à la positivité de la distance de Kullback-Leibler

$$\frac{1}{\sum_k y_k} \sum_i q_x^i \ln \frac{q_x^i}{q_y^i} + \frac{1}{\sum_l x_l} \sum_i q_y^i \ln \frac{q_y^i}{q_x^i} \geq 0. \tag{1.69}$$

En multipliant l'inégalité précédente par $\sum_k \sum_l x_l y_k$, nous obtenons

$$\sum_i (x^i - y^i) \ln \frac{q_x^i}{q_y^i} \geq 0, \tag{1.70}$$

qui peut s'écrire également comme

$$\sum_i (x^i - y^i) \left(\ln \frac{x^i}{y^i} - \ln \frac{\sum_l x_l}{\sum_k y_k} \right) \geq 0. \tag{1.71}$$

Cette dernière inégalité est équivalente à celle de l'Eq. 1.68.

F Inégalité utile, cas continu

L'inégalité suivante peut être obtenue quels que soient les ensembles de nombres tous positifs $\{x_i\}$ et $\{y_i\}$:

$$\sum_i \frac{(x_i)^2}{y_i} \geq \frac{(\sum_l x_l)^2}{\sum_k y_k}. \tag{1.72}$$

Si on pose $q^i = x_i / \sum_i x_i$ que l'on interprète comme un poids pour le calcul d'un barycentre, la convexité de la fonction inverse nous permet d'écrire que

$$\sum_i q^i \frac{1}{x_i/y_i} \geq \frac{1}{\sum_j q^j x_j / y_j}. \tag{1.73}$$

En substituant les valeurs de q^i et en passant dans le membre de gauche le dénominateur du membre de droite, l'équation précédente est équivalente à

$$\sum_i \frac{y_i}{x_i} \frac{x_i}{\sum_l x_l} \sum_j \frac{x_j}{y_j} \frac{x_j}{\sum_k x_k} \geq 1. \tag{1.74}$$

On obtient ainsi

$$\frac{\sum_i y_i}{(\sum_l x_l)^2} \sum_j \frac{(x_j)^2}{y_j} \geq 1 \tag{1.75}$$

qui n'est autre que l'inégalité voulue. On remarque finalement que si l'on change le signe de certains x_i rendant ces derniers négatifs mais de même valeur absolue que les précédents, nous avons le membre de gauche de l'inégalité 1.68 qui reste inchangé mais le membre de droite de cette même inégalité qui ne peut que décroître. L'inégalité 1.68 est donc valide pour tout ensemble de nombres positifs $\{y_i\}$ et pour tout ensemble de réels $\{x_i\}$ donnés.

Chapitre 2

Théorème de fluctuation-dissipation modifié

"The regression hypothesis states that as far as average behaviour is concerned, it does not matter whether a state was a result of spontaneous fluctuations or of an imposed constraint."

L. Onsager

Introduction

Le moyen le plus simple pour tenter de comprendre le fonctionnement d'un système inconnu est d'appliquer sur ce dernier une petite perturbation et de regarder quels sont les changements engendrés par cette perturbation. La théorie de la réponse linéaire formalise cette idée en permettant d'exprimer la réponse à une perturbation en termes des corrélations dans le système non-perturbé. Il faut pour cela que l'évolution en l'absence de perturbation soit connue. Cette dernière restriction est remplie dès que l'on perturbe un système initialement à l'équilibre. C'est l'essence du théorème de fluctuation-dissipation qui exprime un lien entre les fluctuations d'un système et la propension de ce dernier à dissiper de l'énergie. Une relation de fluctuation-dissipation appelée relation d'Einstein relie le coefficient de diffusion D d'une particule dans un fluide à la température T de ce fluide au coefficient de friction γ de la particule sur le fluide. Explicitement nous avons $D = k_B T/\gamma$ où k_B est la constante de Boltzmann. Plus le fluide est chaud, plus l'agitation thermique aidera la particule à explorer une grande région, mais plus le fluide est visqueux, plus les frottements rendront difficile cette exploration. Dans le chapitre précédent, nous avons déjà utilisé cette relation sans préciser qu'elle est aussi une conséquence de la théorie de la réponse linéaire pour une perturbation autour d'un état d'équilibre. Nous l'avons même utilisé pour décrire chaque bain thermique en contact avec un système hors de l'équilibre. Néanmoins, il n'y a aucune contradiction tant que l'on fait l'hypothèse que les particules du bain sont toujours à l'équilibre même lorsqu'elles sont en contact avec le petit système hors de l'équilibre auquel nous nous sommes intéressés. Des relations de fluctuation-dissipation pour un grand nombre de systèmes ont été formulées dans le même esprit que celui de la relation d'Einstein. Le théorème de fluctuation-dissipation en est une généralisation formulée pour des perturbations dépendantes du temps. Il stipule que, selon l'hypothèse de régression, on ne peut faire de différence entre l'observation de la relaxation d'un système suite à une petite perturbation et la relaxation du même système suite à une fluctuation spontanée

de son état. En des termes plus mathématiques, cela s'exprime par le fait que la réponse à une perturbation de type marche sur l'énergie du système peut s'écrire proportionnellement aux corrélations d'*équilibre* entre la quantité physique observée et l'amplitude du changement énergétique lors de la perturbation du dit système.

L'existence d'un lien entre fluctuations et dissipation est un résultat important caractéristique d'un système à l'équilibre. C'est un outil précieux de la physique statistique pour la détermination des coefficients de transport (comme la mobilité, la conductivité, etc.) d'un système proche de l'équilibre [5, 67]. C'est également une méthode pour déterminer la nature active ou passive d'un système. En effet, la "brisure" d'un théorème de fluctuation-dissipation signifie que l'hypothèse centrale, à savoir le caractère d'équilibre du système non-perturbé, n'est plus vérifiée. Des processus hors de l'équilibre sont à l'œuvre et des courants traversent le système. Ceci a été observé dans un certain nombre de système expérimentaux impliquant de la matière granulaire, des fluides sous cisaillement ou des systèmes biologiques [68]. Nous espérons que la généralisation du théorème de fluctuation-dissipation proposé dans ce chapitre conduira à des applications pour les systèmes non-stationnaires ou forcés comme les verres, les verres de spin, les systèmes vieillissant, la matière granulaire et les systèmes colloïdaux, pour lesquels le théorème de fluctuation-dissipation d'équilibre ne s'applique pas comme cela a été observé depuis de nombreuses années [69–72]. Un autre domaine d'application plus récent mais prometteur concerne les systèmes biologiques [68, 73, 74], où le MFDT pourrait être utilisé pour élaborer de nouvelles méthodes permettant de sonder ces milieux complexes.

La limite de la réponse linéaire réside dans la nécessité de connaître parfaitement le système non-perturbé pour pouvoir en déduire l'évolution future sous l'influence de la perturbation. Mais une situation intéressante réside dans le problème inverse : Nous connaissons grâce à une série d'expériences l'évolution d'un système sous l'influence d'une perturbation et nous voulons utiliser cette information pour savoir comment décrire le système considéré [75]. Bien que séduisante, cette idée est particulièrement difficile à mettre en place pour les systèmes hors de l'équilibre car nous ne disposons par cette voie que d'informations sur des quantités moyennes et de surcroît corrélées avec d'autres observables que nous ne connaissons en pratique pas. On se retrouve dans la même situation qu'un espion tentant de comprendre un message codé alors qu'il n'a qu'une idée vague du message qui peut se trouver devant lui. C'est pourquoi il nous faut mieux comprendre théoriquement les mécanismes opérant dans un système hors de l'équilibre. Exprimer la réponse d'un système en des termes les plus universels possibles est ainsi motivé par la recherche des modèles physiques et des paramètres associés permettant de décrire des systèmes hors de l'équilibre.

Trois approches ont principalement été suivies pour construire une généralisation du théorème de fluctuation-dissipation :

- La première voie fut ouverte par L.F. Cugliandolo et al. [69] et poursuivie par Lippiello et al. [70] et G. Diezemann [71]. La fonction de réponse était alors écrite comme la somme des dérivées par rapport au plus petit et au plus grand temps de la fonction de corrélation à laquelle s'ajoutait une correction additive appelée asymétrie qui s'annule pour une perturbation autour d'un état d'équilibre. Dans cette formulation, plusieurs paramétrisations des taux de sauts ont été utilisées donnant des formes variées à la fonction de réponse. Récemment, M. Baiesi et al. [76, 77] ont proposé une interprétation de cette forme de la réponse hors de l'équilibre à l'aide d'un nouveau concept appelé frénésie. Cette frénésie contient la partie symétrique des fluctuations hors de l'équilibre comme nous le verrons dans le prochain chapitre.

- Dans une autre approche proposée par T. Speck et U. Seifert [78], la modification du théorème de fluctuation-dissipation peut être reliée à une quantité appelée vitesse locale. Cette quantité fait intervenir les courants de probabilité qui traversent le système lorsque ce dernier est hors de l'équilibre. Cette approche a été étendue et généralisée par R. Chétrite et al. [79] qui ont apporté aussi une interprétation du MFDT en termes de changement de référentiel Lagrangien [80]. Ces idées ont alors été confirmées expérimentalement en utilisant des particules colloïdales confinées sur des trajectoires circulaires [81, 82]. Il est à noter qu'une voie proposée pour l'unification des diverses formulations du MFDT repose sur le définition de la dérivée stochastique introduite dans la Ref. [83].

- La dernière approche est celle développée par J. Prost et al. [84] (voir aussi R. Chétrite et al. [79]), dans le cadre d'une perturbation d'un système originellement dans un NESS. Nous généralisons cette dernière approche au cas non-stationnaire et nous faisons le lien avec les formulations antérieures, tout en apportant une interprétation entropique des modifications à apporter au théorème de fluctuation-dissipation [43, 85].

Dans ce chapitre, nous considérons un système non-perturbé qui peut être à l'équilibre, dans un état de non-équilibre stationnaire ou dans un état de non-équilibre non-stationnaire. Nous dérivons tout d'abord à l'aide de la théorie de perturbation le théorème de fluctuation modifié dans sa forme faisant intervenir la production d'entropie du système (section 2.6.1). De nombreuses autres formes de la réponse à une impulsion évoquées plus haut ont été proposée pour les systèmes hors de l'équilibre [43, 44, 69–71, 76–86], nous présenterons donc le lien entre les différentes formulations. Pour ce faire, nous montrons que la fonction de réponse peut se décomposer en plusieurs parties puisque c'est le cas de la production d'entropie du système (cf. chapitre 1). Ces différents termes s'expriment plus simplement à l'aide de courants locaux dont nous donnons les expressions (section 2.6.2). Nous verrons qu'il est également possible de modifier le courant local issu de la production totale d'entropie pour faire apparaître, entre autre, l'excès de trafic (section 2.6.3). Nous profitons d'avoir introduit un formalisme à plusieurs réservoirs pour évoquer les conséquences de leur présence sur la réponse en terme d'excès de trafic. Nous verrons que ceci entraîne des changements importants dans la fonction de réponse ce qui est un argument en faveur du MFDT en termes de corrélation avec la production d'entropie au regard de la généralité de cette dernière forme.

En appendice, nous reviendrons au cas simple de la perturbation autour d'un état d'équilibre pour retrouver par exemple la relation d'Einstein. Il est à remarquer que les notations introduites dans ce chapitre nous serons très utiles au chapitre suivant ayant pour objet la détermination des relations de fluctuation pour les systèmes hors de l'équilibre. Nous présentons donc en détails le théorème de fluctuation-dissipation modifié (MFDT) dans le cas des processus de saut et des processus de diffusion afin de fixer d'ores et déjà les notations que nous utiliserons par la suite pour traiter du sujet délicat des relations de fluctuation.

1 Théorème de fluctuation-dissipation

1.1 Énoncé classique du théorème

L'application de la théorie de la réponse linéaire aux systèmes à l'équilibre thermodynamique conduit au théorème de fluctuation-dissipation (FDT) [4] qui énonce que la réponse à une petite perturbation d'un système à l'équilibre est déterminée par une fonction de corrélation d'équilibre. Supposons qu'un système à l'équilibre en contact avec un unique thermostat à température T^ν d'énergie U est soumis à une perturbation dépendante du temps modifiant l'énergie du système par une contribution $-h(t)O(x_t)$ appliquée à partir du temps t'. Alors la valeur moyenne de l'observable $A(t)$ au temps $t > t'$ satisfait :

$$R_{eq}(t-t') = \left.\frac{\delta\langle A(t)\rangle_{[h_\cdot]}}{\delta h_{t'}}\right|_{h\to 0} = \beta^\nu \frac{d}{dt'}\langle O(t')A(t)\rangle_{eq}, \tag{2.1}$$

où $\delta/\delta h_{t'}$ est notre notation pour la dérivée fonctionnelle. La fonction de corrélation du membre de droite est une fonction de corrélation d'équilibre à température T^ν. La réponse R_{eq} d'un système à l'équilibre est invariante par translation dans le temps, c'est pourquoi nous l'écrivons comme une fonction de la différence du temps entre le temps de l'observation t et le temps de la perturbation t'.

1.2 Formulation entropique du FDT

Nous commençons par remarquer que le théorème de l'Eq. 2.1 peut s'écrire à l'aide de la distribution de probabilité accompagnante $p_{eq}(c, h_t, \nu)$ sous la forme

$$R_{eq}(t-t') = \frac{d}{dt'}\left\langle \partial_h \ln p_{eq}(c_{t'}, h_{t'}, \nu)|_{h\to 0}\, A(t)\right\rangle_{eq}. \tag{2.2}$$

Pour justifier l'écriture du FDT en termes de distribution accompagnante, nous voyons que $\ln p_{eq}(c, h, \nu) = -\beta^\nu(H_0(c) - hO(c) - F(h, \nu))$ et donc que l'on peut écrire

$$\partial_h \ln p_{eq}(c, h, \nu)|_{h\to 0} = \beta^\nu O(c) - \beta^\nu \left\langle O\right\rangle_{eq}. \tag{2.3}$$

Lorsque l'on replace cette dernière équation dans l'Eq. 2.2 nous retrouvons bien le FDT de l'Eq. 2.1 puisque le terme indépendant du temps $\beta^\nu \left\langle O\right\rangle_{eq}\left\langle A\right\rangle_{eq}$ disparaît avec la dérivée sur t'. Par abus de notation, nous avons sous-entendu $O(t) = O(c_t)$. Nous pouvons maintenant remarquer que le FDT donné en termes de distribution accompagnante s'obtient également à l'aide de la production d'entropie stochastique dans le système. En effet, nous avons à l'ordre 0 de perturbation l'entropie stochastique du système qui correspond à la distribution accompagnante, ce qui implique

$$R_{eq}(t-t') = -\frac{d}{dt'}\left\langle \left.\frac{\partial \Delta S(0,t')}{\partial h}\right|_{h\to 0} A(t)\right\rangle_{eq}, \tag{2.4}$$

où l'on note la production d'entropie comme au premier chapitre paragraphe 2.6 pour le cas discret, et paragraphe 3.4 pour le cas continu. Les notations employées dans l'Eq. 2.4 méritent quelques remarques. La production d'entropie dans le système dépend fonctionnellement du protocole $[h_\cdot]$ puisque c'est le cas de la distribution de probabilité $p_t(c)$. (Nous noterons donc ici cette probabilité plus pédestrement $p_t(c, [h_\cdot])$ pour le souligner.) On peut évaluer la fonctionnelle production d'entropie en la fonction constante égale à $[h]$ et en prendre la dérivée partielle par

rapport h. C'est ce que nous entendons comme définition pour la dérivée partielle par rapport à h lorsqu'elle agit sur une production d'entropie. Ainsi

$$\left.\frac{\partial \Delta S(0,t')}{\partial h}\right|_{h\to 0} = \partial_h[-\ln p_t(c_{t'},[h]) + \ln p_{eq}(c_0,h)]|_{h\to 0}\,, \tag{2.5}$$

et le premier terme du membre de droite redonnera la dérivée par rapport au protocole de la distribution accompagante tandis que le second terme ne contribuera pas à la réponse.

Au delà du régime d'équilibre, les relations entre la fonction de réponse et les corrélations dans le système ne sont plus aussi simples et universelles. Cela a été montré par exemple pour les processus stochastiques [86] ou pour les systèmes vitreux [72], ainsi que pour bien d'autres systèmes. Cependant, la formulation de l'Eq. 2.4 à l'aide de l'entropie stochastique est plus robuste. Nous allons montrer dans la suite que la seule modification à apporter à cette expression pour prendre en compte la perturbation de systèmes hors de l'équilibre est de changer la nature de la corrélation : Les corrélations entre l'observable et la production d'entropie ne seront plus celle d'équilibre mais celle du système non-perturbé hors de l'équilibre.

2 Processus de sauts

Nous présentons tout d'abord une preuve du théorème de fluctuation-dissipation modifié dans le contexte des processus de sauts purs. Nous partons de la théorie de la réponse linéaire pour obtenir le résultat mais nous verrons au chapitre suivant que ce résultat peut être obtenu par le développement d'un théorème de fluctuation. Nous verrons que la preuve pour les processus de diffusion est exactement similaire à celle du cas discret.

2.1 Évolution non-perturbée

Nous définissons ici la nature de l'état non-perturbé du système, état dit de référence. Nous avons considéré au chapitre précédent un système markovien évoluant sous l'action de forces conservatives et non-conservatives dépendantes d'un ou plusieurs paramètres de contrôle regroupés dans le vecteur h. Nous pouvons mettre hors équilibre le système en modifiant à la fois l'énergie potentielle, la force non conservative, la condition initiale ou en utilisant plus d'un réservoir. Le système non-perturbé peut être dans un état quelconque incluant en particulier :

- Un état d'équilibre, la dynamique ainsi que l'évolution du système est stationnaire.
- Un état stationnaire hors de l'équilibre qui peut être produit par une force non conservative constante ou un ensemble de réservoirs.
- Un état non-stationnaire hors de l'équilibre mais périodique qui peut être produit par un forçage périodique du système.
- Un état de non-équilibre transitoire créé par une condition initiale particulière. Les taux de sauts du système sont alors indépendant du temps si le quench est rapide et la dynamique est stationnaire bien que l'évolution du système soit dépendante du temps (le système relaxe).

Pour inclure chacune de ces possibilités, nous considérons le cas le plus général où le système non-perturbé en contact avec un ou plusieurs réservoirs est dans un état de non-équilibre non-stationnaire sous l'effet d'un protocole non-perturbé h_t^0 quelconque et dépendant du temps. Dans ces circonstances, le taux de saut pour passer d'une configuration c à une configuration c' en l'absence de perturbation est donné par

$$w_t(c,c') = \sum_\nu w_t(c,c';\nu), \tag{2.6}$$

où nous sommons sur tous les réservoirs les taux de sauts $w_t(c,c';\nu) = w^{h_t^0}(c,c';\nu)$. Nous notons en général les taux de sauts non-perturbés avec uniquement une dépendance temporelle en indice comme dans l'Eq. 2.6. Pour expliciter l'origine de cette dépendance temporelle nous pouvons utiliser un paramètre de contrôle de référence h_t^0 mis en exposant. Cependant, nous conservons les mêmes notations si la dynamique non-perturbée est autonome, *i.e.* ne venant pas d'un forçage comme c'est le cas quand le système est mis hors équilibre via les conditions initiales ou via un ensemble de réservoirs. La distribution de probabilité non-perturbée $\rho_t(c)$ pour que le système soit dans l'état c au temps t suit l'équation maîtresse obtenue avec les taux $w_t(c,c')$. Le générateur $L_t(c',c)$ est dans ce chapitre le générateur markovien de la dynamique non-perturbée. Nous notons $\langle .. \rangle$ la valeur moyenne pour cette dynamique.

2.2 Évolution perturbée

Au temps $t' \geq 0$, une perturbation $h_{t'}$ quelconque et dépendante du temps est appliquée pour modifier le protocole de référence $[h_\cdot^0]$ agissant sur le système. Le taux de saut au temps t en présence de la perturbation pour aller d'une configuration c et à une configuration c' est donné par $w_t^{h_t}(c,c') = w^{h_t^0+h_t}(c,c')$. Nous notons $p_t(c)$ la probabilité d'observer le système dans l'état c au temps t lorsque le système évolue en présence de la perturbation, la dépendance en $[h_\cdot^0 + h_\cdot]$ de cette probabilité est donc sous-entendue. L'évolution du système pour $t > 0$ est donnée par

$$\frac{dp_t(c)}{dt} = \sum_{c'} p_t(c') L_t^{h_t}(c',c) = \sum_{c'} p_t(c') \left(w_t^{h_t}(c',c) - \delta(c,c')\lambda_t^{h_t}(c') \right), \tag{2.7}$$

où $L_t^{h_t}$ est le générateur de l'évolution et $\lambda_t^{h_t}(c') = \sum_{c''} w_t^{h_t}(c',c'')$ le taux d'échappement pour le système perturbée. Le générateur peut être développé au premier ordre en h_t

$$L_t^{h_t} = L_t + h_t N_t. \tag{2.8}$$

La valeur moyenne pour la dynamique perturbée est notée $\langle .. \rangle_{[h_\cdot]}$. Nous soulignons que si l'état de référence a une dynamique non-autonome, *i.e.* venant d'un forçage, la fonction h_t doit être vue comme un protocole supplémentaire appliqué au système. C'est ce dernier protocole uniquement qui constitue la perturbation. Remarquons que nous considérons ici uniquement le cas d'une perturbation appliquée sur le paramètre de contrôle agissant sur les forces conservatives et non conservatives. Nous pourrions choisir d'autres types de perturbation comme par exemple une perturbation sur la température de l'un des thermostats. Dans tous les cas, il possible de définir un opérateur de l'évolution non-perturbé et un opérateur correspondant au premier ordre dans le générateur perturbé. La généralisation du théorème de fluctuation-dissipation que nous présentons ici n'est pas affectée par ce choix et nous pourrions traiter tous les types de perturbation. Cependant, afin de clarifier l'exposé, nous nous restreignons dans ce chapitre au cas d'une perturbation sur la force appliquée sur le système.

2.3 Évolution à perturbation constante

Nous introduisons maintenant $\pi_t(c,h)$ qui est la probabilité d'observer le système dans l'état c au temps $t>0$ en présence d'une perturbation indépendante du temps égale à h. Cette probabilité obéit donc à l'équation maîtresse

$$\left(\frac{\partial \pi_t}{\partial t}\right)(c,h) = \sum_{c'} \pi_t(c',h) L_t^h(c',c). \tag{2.9}$$

Un objet central dans la discussion qui va suivre est la distribution accompagnante du processus hors équilibre à savoir $\pi_t(c,h_t)$, qui est construite à partir de $\pi_t(c,h)$ en remplaçant la constante indépendante du temps h par la valeur de la perturbation au temps t. La valeur moyenne basée sur cette distribution de probabilité accompagnante est $\langle .. \rangle_{h_t}$. Dans le cas particulier où l'état non-perturbé est un NESS, c'est-à-dire quand h_t^0 est une constante et que la distribution de probabilité à $t=0$ avant perturbation est la distribution de probabilité stationnaire, l'indice de la fonction $\pi_t(c,h)$ peut être oublié et $\pi(c,h_t)$ devient la distribution accompagnante introduite dans [86]. A fortiori, lorsque l'état non-perturbé est un état d'équilibre, la distribution $\pi(c,h_t)$ devient la distribution accompagnante évoquée au début de la section 1.2. Nous soulignons que la distribution $\pi_t(c,h_t)$ ne dépend que de la perturbation au temps t contrairement à $p_t(c)$ qui elle dépend fonctionnellement de toute l'histoire du protocole de la perturbation. La dynamique de $\pi_t(c,h_t)$ est donnée par

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\left(\pi_t(c,h_t)\right) &= \sum_{c'} \pi_t(c',h_t) L_t^{h_t}(c',c) + \dot{h}_t \frac{\partial \pi_t(c,h_t)}{\partial h_t}, & (2.10)\\ &= \sum_{c'} \pi_t(c',h_t)\left[L_t^{h_t}(c',c) - \delta(c',c)\dot{h}_t \partial_{h_t}\psi_t(c,h_t)\right], & (2.11) \end{aligned}$$

où nous avons introduit dans la seconde équation $\psi_t(c,h_t) = -\ln \pi_t(c,h_t)$. Nous supposons que la condition initiale est donnée par $\rho_0(c) = p_0(c) = \pi_0(c,0)$, c'est-à-dire que l'état initial correspondant à $h_0 = 0$ est le même pour la dynamique perturbée et non-perturbée.

2.4 Énoncé du théorème modifié

La fonction de réponse de l'observable $A_t(c_t,h_t)$ à une perturbation appliquée au temps $t'>0$ antérieur au temps t est :

$$R(t',t) = \left.\frac{\delta \langle A_t(c_t,h_t)\rangle_{[h_t]}}{\delta h_{t'}}\right|_{h\to 0}. \tag{2.12}$$

où $\langle .. \rangle_{[h_t]}$ représente la moyenne dans la dynamique perturbée décrite au paragraphe 2.2. La forme générale de la réponse est donnée par

$$R(t',t) = -\frac{d}{dt'}\left\langle \partial_h \psi_{t'}(c_{t'},h)|_{h\to 0}\, A_t(c_t,h_t)\right\rangle. \tag{2.13}$$

lorsque $t > t' > 0$ et est nulle dans le cas contraire. Cette expression généralise le FDT de l'Eq. 2.2 et peut être qualifiée de théorème de fluctuation-dissipation modifié car elle permet d'exprimer la réponse en termes de fonction de corrélations entre des observables physiques de la dynamique non-perturbée [55]. Notons que dans le cas où $A_t(c_t,h_t) = \partial_{h_t}\psi_t(c_t,h_t)$, le

théorème de fluctuation-dissipation modifié prend une forme plus symétrique. Cette forme a été dérivée dans la Ref. [84], sous certaines conditions spécifiques : La condition initiale doit être stationnaire et la dynamique suivie par le système à perturbation constante h doit être indépendante du temps ($L_t^h \equiv L^h$). Nous généralisons donc ici ce résultat pour une dynamique non-perturbée quelconque.

2.5 Preuve par la théorie de la réponse linéaire

Cette section démontre comment le théorème de fluctuation-dissipation modifié de l'Eq. 2.13 peut être obtenu par la théorie standard de la réponse linéaire. En partant de l'équation maîtresse donnée à l'Eq. 2.7, on peut obtenir, comme présenté en appendice A, une équation de Dyson pour le propagateur perturbé $p(ct|c't')$. Ce résultat est au cœur de la théorie de la réponse linéaire [4, 55, 86]. Le propagateur $p(ct|c't')$ représente la probabilité de trouver le système dans l'état c au temps t sachant que le système était dans l'état c' au temps t' et a évolué selon la dynamique perturbée. La quantité $\rho(ct|c't')$ représente le même propagateur mais pour la dynamique non-perturbée. Au premier ordre en $[h_t]$, l'équation de Dyson [87] pour le propagateur s'écrit :

$$p(ct|c_0 0) = \rho(ct|c_0 0) + \int_0^t dt' h_{t'} \sum_{c'',c'} \rho(ct|c't') N_{t'}(c'',c') \rho(c''t'|c_0 0). \tag{2.14}$$

Nous multiplions cette équation par la distribution initiale $\rho_0(c_0)$ et par une observable arbitraire que nous notons ici $A_t(c)$ en remplacement de $A_t(c,h_t)$ pour raccourcir la notation. Après sommation sur les configurations c et c_0, on obtient

$$\langle A_t(c_t)\rangle_{[h_t]} = \langle A_t(c_t)\rangle + \int_0^t dt' h_{t'} \sum_{c,c'} A_t(c)\rho(ct,c't')B_{t'}(c') \tag{2.15}$$

où nous avons utilisé la notation pour la probabilité jointe $\rho(ct,c't') = \rho(ct|c't')\rho_{t'}(c')$. Nous avons introduit la quantité B telle que

$$B_{t'}(c') = \rho_{t'}(c')^{-1} \sum_{c''} N_{t'}(c'',c')\rho_{t'}(c''). \tag{2.16}$$

Le principal intérêt d'introduire l'observable $B_{t'}$ est que cela permet d'écrire la fonction de réponse sous la forme de Kubo et Agarwal, c'est-à-dire en terme d'une fonction de corrélation de la dynamique non-perturbée entre deux observables :

$$R(t,t') = \langle B_{t'}(c_{t'})A_t(c_t)\rangle. \tag{2.17}$$

Nous pouvons maintenant utiliser un développement de la distribution π_t au premier ordre en h, $\pi_t(c,h) = \pi_t^{(0)}(c) + h\pi_t^{(1)}(c)$. Il s'en suit en recourant à l'équation maîtresse que la solution à l'ordre zéro est $\pi_t^{(0)}(c) = \rho_t(c)$, alors que la solution au premier ordre est

$$\frac{\partial \pi_t^{(1)}(c)}{\partial t} = \sum_{c'} \left(\pi_t^{(0)}(c')N_t(c',c) + \pi_t^{(1)}(c')L_t(c',c) \right). \tag{2.18}$$

Alors, l'observable B définie ci-dessus peut s'écrire

$$B_t(c) = \pi_t^{(0)}(c)^{-1} \sum_{c'} N_t(c',c)\pi_t^{(0)}(c'), \tag{2.19}$$

$$= \pi_t^{(0)}(c)^{-1} \left(\frac{\partial}{\partial t}\pi_t^{(1)}(c) - \sum_{c'} L_t(c',c)\pi_t^{(1)}(c') \right). \tag{2.20}$$

En substituant ceci dans l'Eq. 2.17, on obtient

$$R(t',t) = \sum_{c,c'} A_t(c)\rho(ct|c't') \left(\frac{\partial}{\partial t'} \pi^{(1)}_{t'}(c') - \sum_{c''} L_{t'}(c'',c')\pi^{(1)}_{t'}(c'') \right). \tag{2.21}$$

Cette forme de la réponse peut être à nouveau transformée en utilisant l'équation de Kolmogorov renversée pour le propagateur non-perturbé $\rho(ct|c't')$ [88]

$$\partial_{t'}\rho(ct|c''t') = -\sum_{c'} L_{t'}(c'',c')\rho(ct|c't'), \tag{2.22}$$

De telle sorte qu'enfin

$$R(t,'t) = \frac{d}{dt'} \left(\sum_{c,c''} A_t(c)\rho(ct|c''t')\pi^{(1)}_{t'}(c'') \right), \tag{2.23}$$

ce qui conduit à l'Eq. 2.13 après avoir remarqué que $\pi^{(1)}_{t'}(c)/\pi^{(0)}_{t'}(c) = \partial_h \ln \pi_{t'}(c,h)|_{h\to 0}$.

2.6 Les formulations alternatives

Comme montré dans la Ref. [85], il existe de nombreuses variantes du théorème de fluctuation-dissipation modifié (MFDT) exprimant la réponse du système à l'aide d'une fonction de corrélation. Cependant, dans ces formulations, la quantité intervenant dans les corrélations donnant la réponse est le plus souvent différente. En fait, il existe de nombreuses variables aléatoires de même moyenne mais de distributions différentes. De même, il existe plusieurs observables qui ont les mêmes corrélations avec la quantité observée $A_t(c_t)$ et qui sont pourtant *différentes entre elles*. Dans cette section, nous obtenons les différentes expressions de la réponse linéaire à partir de la forme construite avec la distribution accompagnante afin d'en montrer la généralité. La meilleure forme de la réponse à utiliser cependant est celle qui correspond le mieux à l'information dont on dispose sur le système.

2.6.1 Forme avec l'entropie du système

A la section 2.3, nous avons introduit une quantité clef $\psi_t(c,h) = -\ln \pi_t(c,h)$. Cette quantité est reliée à l'entropie stochastique du système que nous notions $S_t(c_t) = -\ln p_t(c_t)$ à la section 2.4 et que nous noterons ici

$$S_t(c_t,[h_\bullet]) = -\ln p_t(c_t,[h_\bullet]), \tag{2.24}$$

pour préciser la dépendance en $[h_\bullet]$ afin de discuter clairement la différence avec la quantité $\psi_t(c_t,h_t)$. En effet, les deux objets ne sont identiques que lorsque la fonction donnant le protocole $[h_\bullet]$ est la fonction constante, ce que nous notons $[h]$. Ainsi nous avons :

$$S_t(c_t,[h]) = -\ln p_t(c_t,[h]) = -\ln \pi_t(c_t,h) = \psi_t(c_t,h). \tag{2.25}$$

Il est alors possible de transformer la fonction de réponse pour obtenir la forme suivante du MFDT impliquant l'entropie stochastique du système :

$$R(t',t) = -\frac{d}{dt'} \left\langle \left. \frac{\partial S_{t'}(c_{t'},[h])}{\partial h} \right|_{h\to 0} A(t) \right\rangle, \tag{2.26}$$

où la dérivée partielle de la production d'entropie par rapport au paramètre de contrôle est à comprendre selon la définition introduite au paragraphe 1.2. Nous pouvons bien entendu faire apparaître $\Delta S(0,t') = S_{t'}(c_{t'},[h]) - S_0(c_0,[h])$ la production d'entropie dans le système entre les temps $t=0$ et $t=t'$ pour obtenir

$$R(t',t) = -\frac{d}{dt'}\left\langle \left.\frac{\partial \Delta S(0,t')}{\partial h}\right|_{h\to 0} A(t)\right\rangle, \tag{2.27}$$

car l'entropie stochastique au temps initial $t=0$ est indépendante de t' et ne contribuera pas à la réponse. Comme nous l'annoncions, l'expression obtenue ici pour la réponse est très similaire à celle de l'Eq.2.4 pour le cas d'une perturbation autour de l'équilibre. La raison pour laquelle l'expression de la réponse pour une perturbation d'un état d'équilibre est relativement facile à écrire tient au fait que la production d'entropie entre deux états d'équilibre est aisément connue.

A partir de l'expression de la réponse en termes de production d'entropie, il est facile de décomposer la réponse en plusieurs parties. En effet, au chapitre 1, nous avons montré que nous pouvions écrire la production d'entropie du système comme la différence entre l'entropie totale produite et la variation d'entropie dans les réservoirs. Dans le contexte de la réponse linéaire, nous pouvons utiliser les expressions des Eqs. 1.19-1.20 à condition de substituer les taux w_{t_j} aux différents temps de saut t_j par les taux perturbés $w_{t_j}^{h_{t_j}}$ car ce sont les taux comprenant le protocole complet (protocole de référence plus perturbation) qui doivent figurer dans les productions d'entropie. Afin d'utiliser une notation qui souligne cette dépendance dans la perturbation nous écrirons

$$\Delta S(0,t') = \Delta S_{tot}[c_\cdot, h_\cdot]_0^{t'} - \sum_\nu \Delta S_r^{(\nu)}[c_\cdot, h_\cdot]_0^{t'}. \tag{2.28}$$

pour les productions d'entropies ainsi construites. Notons que lorsque les trajectoires et protocoles sur lesquels nous évaluons les productions d'entropie ne sont pas des trajectoires comprises entre les temps $t=0$ et $t=\tau$, nous ajoutons un indice et un exposant sur ces derniers pour le préciser. La présente décomposition de l'entropie du système peut être utilisée dans le cas d'une perturbation constante $[h]$ pour donner des contributions séparées dans le MFDT. Cette décomposition contient deux types de termes, le premier noté avec l'indice *seq* donne une contribution semblable au FDT pour une perturbation d'un état d'équilibre comme nous le préciserons plus bas, tandis que le second type de terme avec l'indice *neq* est une correction additive manifestant la nature purement hors équilibre de l'état de référence :

$$R(t',t) = \sum_\nu R_{seq}^{(\nu)}(t',t) - R_{neq}(t',t), \tag{2.29}$$

où la réponse similaire à la forme d'équilibre est donnée par

$$R_{seq}^{(\nu)}(t',t) = \frac{d}{dt'}\left\langle \left.\frac{\partial \Delta S_r^{(\nu)}[c_\cdot, h]_0^{t'}}{\partial h}\right|_{h\to 0} A_t(c_t)\right\rangle, \tag{2.30}$$

et la correction de non-équilibre par

$$R_{neq}(t',t) = \frac{d}{dt'}\left\langle \left.\frac{\partial \Delta S_{tot}[c_\cdot, h]_0^{t'}}{\partial h}\right|_{h\to 0} A_t(c_t)\right\rangle. \tag{2.31}$$

Le principal inconvénient de la forme impliquant l'entropie stochastique du système, ou la décomposition en production totale entropie et production d'entropie dans les réservoirs, réside dans la nécessité de connaître la distribution de probabilité π_t qui contient énormément d'information sur le système et son évolution. En revanche, pour un petit système inconnu, il est toujours possible et assez simple de la mesurer à l'aide d'expériences ou de simulations. La forme avec la vitesse locale que nous allons voir dans le prochain paragraphe souffre du même inconvénient mais offre une écriture simplifiée du MFDT par rapport à la forme des Eqs. 2.29-2.31.

2.6.2 Forme avec la vitesse locale

Nous allons ici donner une forme du MFDT n'impliquant pas de dérivée temporelle comme c'est le cas dans les Eqs. 2.30-2.31. À la place, nous écrirons les deux contributions de la réponse à l'aide des courants locaux $j^{(\nu)}_{t'}(c_{t'})$ et $\upsilon_{t'}(c_{t'})$ de telle sorte que

$$R(t',t) = \left\langle \left(\sum_{\nu} j^{(\nu)}_{t'}(c_{t'}) - \upsilon_{t'}(c_{t'}) \right) A_t(c_t) \right\rangle . \tag{2.32}$$

L'objet de ce paragraphe est de fournir une définition des deux courants locaux introduits plus haut.

Contribution liée à la variation d'entropie du réservoir - Pour le terme similaire à l'équilibre, en utilisant l'expression de la variation d'entropie du réservoir évaluée en un protocole constant $[h]$, nous avons

$$\left\langle \Delta S^{(\nu)}_r[c_\cdot, h]_0^{t'} A_t(c_t) \right\rangle = \int_0^{t'} ds \sum_{c,c',c''} \rho_s(c) w_s(c,c';\nu) \ln \left[\frac{w^h_s(c,c';\nu)}{w^h_s(c',c;\nu)} \right] \times \rho(c''t|c's) A_t(c''), \tag{2.33}$$

où nous calculons la corrélation non-perturbée en employant une variante de l'Eq. 1.29 en multipliant par le propagateur entre l'état c' juste après le saut ayant lieu au temps s et l'état c'' dans lequel se trouve le système au temps t. Ceci implique que

$$\frac{d}{dt'} \left\langle \left. \frac{\partial \Delta S^{(\nu)}_r[c_\cdot, h]_0^{t'}}{\partial h} \right|_{h\to 0} A(c_t) \right\rangle = \sum_{c,c',c''} \rho_{t'}(c) w_{t'}(c,c';\nu) \partial_h \ln \left. \frac{w^h_{t'}(c,c';\nu)}{w^h_{t'}(c',c;\nu)} \right|_{h\to 0} \rho(c''t|c't') A_t(c'').$$

Formulé autrement, nous avons la partie de la réponse similaire à la réponse d'équilibre donnée par

$$R^{(\nu)}_{seq}(t,t') = \left\langle j^{(\nu)}_{t'}(c_{t'}) A_t(c_t) \right\rangle , \tag{2.34}$$

où $j^{(\nu)}_{t'}$ dénote le courant local défini de la manière suivante :

$$j^{(\nu)}_{t'}(c') = \sum_c \frac{\rho_{t'}(c)}{\rho_{t'}(c')} w_{t'}(c,c';\nu) \partial_h \ln \left. \frac{w^h_{t'}(c,c';\nu)}{w^h_{t'}(c',c;\nu)} \right|_{h\to 0} . \tag{2.35}$$

Une propriété de ce courant local est que sa moyenne représente un courant physique :

$$\left\langle j^{(\nu)}_{t'}(c_{t'}) \right\rangle = \sum_{c,c'} \mathcal{J}^0_{t'}(c',c;\nu) \partial_h \ln w^h_{t'}(c',c;\nu)\big|_{h\to 0} , \tag{2.36}$$

avec $\mathcal{J}^0_{t'}(c',c;\nu) = \rho_{t'}(c')w_{t'}(c',c;\nu) - \rho_{t'}(c)w_{t'}(c,c';\nu)$ le courant de probabilité non-perturbé entre les états c et c'. Par exemple, lorsque l'on choisit la paramétrisation des taux suivante

$$w^h_{t'}(c',c;\nu) = w_{t'}(c',c;\nu)e^{\beta^\nu h d(c',c)} \tag{2.37}$$

vérifiant le bilan détaillé généralisé, nous avons :

$$\left\langle j^{(\nu)}_{t'}(c_{t'})\right\rangle = \beta^\nu \sum_{c,c'} \mathcal{J}^0_{t'}(c',c;\nu)d(c',c). \tag{2.38}$$

Contribution liée à la variation d'entropie totale - On peut de la même manière transformer le terme impliquant la production totale d'entropie dans le cas où la perturbation est constante égale à $[h]$

$$\begin{aligned}\left\langle \Delta S_{tot}[c_\cdot,h]_0^{t'} A_t(c_t)\right\rangle &= \int_0^{t'} ds \sum_{c,c',c''} \rho_s(c)w_s(c,c')\ln\left[\frac{\pi_s(c,h)w^h_s(c,c')}{\pi_s(c',h)w^h_s(c',c)}\right]\rho(c''t|c's)A_t(c'') \\ &+ \int_0^{t'} d\tau \sum_{c',c''} \rho_\tau(c')(\partial_\tau\psi_\tau)(c',h)\rho(c''t|c'\tau)A_t(c''),\end{aligned} \tag{2.39}$$

où nous avons utilisé l'expression de l'Eq. 1.19 pour la production totale d'entropie en substituant p_t par π_t compte tenu du fait que le protocole est constant. Ceci implique que

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt'}\left\langle \frac{\partial \Delta S_{tot}[c_\cdot,h]_0^{t'}}{\partial h}\bigg|_{h\to 0} A(c_t)\right\rangle &= \left\langle \sum_c \frac{\rho_{t'}(c)}{\rho_{t'}(c_{t'})} w_{t'}(c,c_{t'})\partial_h \ln \frac{\pi_{t'}(c,h)w^h_{t'}(c,c_{t'})}{\pi_{t'}(c_{t'},h)w^h_{t'}(c_{t'},c)}\bigg|_{h\to 0} A_t(c_t)\right\rangle \\ &+ \left\langle \frac{\partial(\partial_{t'}\psi_{t'})}{\partial h}(c_{t'},0)A_t(c_t)\right\rangle.\end{aligned} \tag{2.40}$$

Si l'on définit le courant de probabilité à protocole constant et égale à h par $\mathcal{J}^h_t(c,c') = \pi_t(c,h)w^h_t(c,c') - \pi_t(c',h)w^h_t(c',c)$, on peut remarquer que nous avons

$$\partial_h \ln \frac{\pi_{t'}(c,h)w^h_{t'}(c,c_{t'})}{\pi_{t'}(c_{t'},h)w^h_{t'}(c_{t'},c)}\bigg|_{h\to 0} = \partial_h \left.\frac{\mathcal{J}^h_{t'}(c,c_{t'})}{\pi_{t'}(c_{t'},h)w^h_{t'}(c_{t'},c)}\right|_{h\to 0} \frac{\rho_{t'}(c_{t'})w_{t'}(c_{t'},c)}{\rho_{t'}(c)w_{t'}(c,c_{t'})}, \tag{2.41}$$

ce qui permet de réécrire le premier terme du second membre de l'Eq. 2.40 sous la forme

$$\left\langle \sum_c w_{t'}(c_{t'},c)\partial_h \left.\frac{\mathcal{J}^h_{t'}(c,c_{t'})}{\pi_{t'}(c_{t'},h)w^h_{t'}(c_{t'},c)}\right|_{h\to 0} A_t(c_t)\right\rangle. \tag{2.42}$$

Comme nous avons par ailleurs

$$\begin{aligned}\sum_c w_{t'}(c_{t'},c)\partial_h \frac{\mathcal{J}^h_{t'}(c,c_{t'})}{\pi_{t'}(c_{t'},h)w^h_{t'}(c_{t'},c)} &= \partial_h \frac{\sum_c \mathcal{J}^h_{t'}(c,c_{t'})}{\pi_{t'}(c_{t'},h)} - \sum_c \frac{\mathcal{J}^h_{t'}(c,c_{t'})}{\pi_{t'}(c_{t'},h)}\partial_h \ln w^h_{t'}(c_{t'},c) \\ &= \partial_h \frac{\sum_c \pi_{t'}(c,h)L^h_{t'}(c,c_{t'})}{\pi_{t'}(c_{t'},h)} - \sum_c \frac{\mathcal{J}^h_{t'}(c,c_{t'})}{\pi_{t'}(c_{t'},h)}\partial_h \ln w^h_{t'}(c_{t'},c) \\ &= -\frac{\partial(\partial_{t'}\psi_{t'})}{\partial h}(c_{t'},h) - \sum_c \frac{\mathcal{J}^h_{t'}(c,c_{t'})}{\pi_{t'}(c_{t'},h)}\partial_h \ln w^h_{t'}(c_{t'},c)\end{aligned} \tag{2.43}$$

où nous avons utilisé le fait que $\sum_c L^h_{t'}(c_{t'}, c) = 0$ pour passer de la première à la seconde ligne, ainsi que l'équation maîtresse de la section 2.3 pour passer de la deuxième à la troisième ligne. En revenant à l'Eq. 2.40, nous pouvons à présent conclure que :

$$R_{neq}(t', t) = \langle \upsilon_{t'}(c_{t'}) A_t(c_t) \rangle \tag{2.44}$$

avec la vitesse locale donnée par

$$\upsilon_{t'}(c') = \sum_c \frac{\mathcal{J}^0_{t'}(c', c)}{\rho_{t'}(c')} \partial_h \ln w^h_{t'}(c', c)\big|_{h\to 0}\,. \tag{2.45}$$

Remarquons que cette équation avec l'Eq. 2.36 impliquent que les deux courants $\upsilon_{t'}(c')$ et $j_{t'}(c_{t'})$ ont la même valeur moyenne bien que cela soit deux fonctions différentes. Notons qu'une expression semblable pour ces courants locaux figure dans le premier article de notre travail de thèse [43] ainsi que dans la Ref.[58] dans le cas d'un état non-perturbé stationnaire. Nous généralisons donc ici l'expression des courants locaux au cas non-stationnaire avec éventuellement plusieurs réservoirs. Nous soulignons ici que la décomposition de l'Eq. 2.32 est un résultat général qui ne suppose aucune hypothèse quant à la forme choisie pour les taux de sauts. Nous rappelons que la définition des courants locaux intervenant dans la fonction de réponse n'est pas unique, tout courant qui aurait les mêmes corrélations avec l'observable A convient. Nous pensons cependant que la présente décomposition est utile compte tenu de sa similarité avec la réponse d'équilibre pour le premier terme, et parce qu'elle permet une compréhension intuitive de la correction qu'il faut apporter pour obtenir la réponse d'un système hors équilibre. En effet, la réponse comprend tout d'abord une contribution liée aux sauts dus à l'interaction avec chaque réservoir. Elle contient également une contribution lié au courant global qui traverse le système. Notons qu'en l'absence de courant dans le système non-perturbé en contact avec un unique réservoir, c'est-à-dire à l'équilibre, nous avons $\mathcal{J}_{t'}(c', c) = 0$ et le terme correctif $\upsilon_{t'}(c')$ s'annule. On retrouve alors aisément pour un système à l'équilibre le FDT comme une conséquence du MFDT.

Hypothèse supplémentaire sur les taux - Pour obtenir la fonction de réponse similaire à celle du FDT, nous devons faire une hypothèse supplémentaire sur les taux de transition. En effet, si l'on suppose que les taux vérifient en particulier

$$\frac{w^{h_{t'}}_{t'}(c, c'; \nu)}{w^{h_{t'}}_{t'}(c', c; \nu)} = \frac{w_{t'}(c, c'; \nu)}{w_{t'}(c', c; \nu)} \exp\Big(\beta^{(\nu)}_{t'} h_{t'}(O(c') - O(c))\Big), \tag{2.46}$$

ce qui correspond au bilan détaillé généralisé de l'Eq. 1.12 dans le cas où la force $g(h) = h$ et où la température est dépendante du temps. En outre, on suppose que la variation de la quantité physique conjuguée à h est donnée par $d(c, c') = O(c') - O(c)$. Nous avons alors

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \Delta S^{(\nu)}_r[c_\cdot, h]^{t'}_0}{\partial h}\bigg|_{h\to 0} &= \sum_{\{j\,|\,t_j<t'\}} \partial_h \ln \frac{w^h_{t_j}(c_{j-1}, c_j)}{w^h_{t_j}(c_j, c_{j-1})}\bigg|_{h\to 0} = \sum_{\{j\,|\,t_j<t'\}} \beta^{(\nu)}_{t_j}\left[O(c_j) - O(c_{j-1})\right], \\
&= \int_0^{t'} \mathrm{d}t\, \frac{d}{dt}\Big(\beta^{(\nu)}_t O(c_t)\Big) - \int_0^{t'} \mathrm{d}t\, \dot\beta^{(\nu)}_t O(c_t) \qquad (2.47) \\
&= \Big[\beta^{(\nu)}_{t'} O(c_{t'}) - \beta^{(\nu)}_0 O(c_0)\Big] - \int_0^{t'} \mathrm{d}t\, \dot\beta^{(\nu)}_t O(c_t), \qquad (2.48)
\end{aligned}$$

où les sommes portent sur l'ensemble des sauts indexés par j tels que $t_j < t'$. Ce qui signifie en substituant cela dans l'Eq. 2.30 que nous avons retrouvé la forme bien connue du FDT

$$R^{(\nu)}_{seq}(t',t) = \frac{d}{dt'}\left\langle \beta^{(\nu)}_{t'} O(c_{t'}) A_t(c_t)\right\rangle - \left\langle \dot{\beta}^{(\nu)}_{t'} O(c_{t'}) A_t(c_t)\right\rangle \tag{2.49}$$

$$= \beta^{(\nu)}_{t'} \frac{d}{dt'} \left\langle O(c_{t'}) A_t(c_t)\right\rangle, \tag{2.50}$$

exception faite de la valeur moyenne utilisée qui n'est pas une moyenne d'équilibre sauf lorsque l'état non-perturbé est un état d'équilibre. Notons également que la forme du FDT d'équilibre est conservée pour ce terme bien que les températures des thermostats dépendent du temps. Cette expression du terme similaire à l'équilibre est celle que l'on obtient également dans le cas des processus de diffusion. Nous expliquons en appendice D comment il est possible, à partir de la décomposition de la réponse obtenue dans cette section pour le cas des processus de sauts, de donner une expression de la réponse pour les processus de diffusion. Nous étudions pour ce faire une marche aléatoire vers les plus proches voisins. Pour finir, nous remarquons ici qu'en utilisant l'Eq. 2.46, le courant local $j_{t'}$ peut prendre une forme plus simple

$$j^{(\nu)}_{t'}(c') = \beta^{(\nu)}_{t'} \sum_c \frac{\rho_{t'}(c)}{\rho_{t'}(c')} w_{t'}(c,c';\nu)[O(c') - O(c)]. \tag{2.51}$$

Un choix particulier usuellement fait pour les taux de transition et compatible avec l'Eq.2.46 rend l'interprétation de la vitesse locale également plus claire dans le cas où un seul réservoir est présent. En effet, si nous avons

$$w^{h_{t'}}_{t'}(c,c';\nu) = w_{t'}(c,c';\nu) \exp\left(\beta^{(\nu)}_{t'} h_{t'} \frac{O(c') - O(c)}{2}\right), \tag{2.52}$$

alors la vitesse locale devient

$$\upsilon_{t'}(c') = \sum_c \frac{\mathcal{J}^0_{t'}(c',c)}{2\rho_{t'}(c')}[O(c') - O(c)]\beta_{t'}(c',c), \tag{2.53}$$

où la température inverse $\beta_{t'}(c',c)$ associée à la transition de l'état c' vers l'état c a été introduite

$$\beta_{t'}(c',c) = \frac{\sum_\nu w_{t'}(c',c;\nu)\beta^{(\nu)}_{t'}}{w_{t'}(c',c)}. \tag{2.54}$$

En présence d'un unique réservoir à température $T = 1/\beta$, nous avons alors

$$\upsilon_{t'}(c') = \frac{\beta_{t'}}{2\rho_{t'}(c')} \sum_c \mathcal{J}^0_{t'}(c',c)[O(c') - O(c)]. \tag{2.55}$$

On peut comprendre sur cette quantité la dénomination de vitesse locale. En effet, le courant de probabilité $\mathcal{J}^0_{t'}(c',c)$ quantifie la probabilité de passer de c' à c. Ce courant peut être grand s'il y a un grand taux de sauts de c' à c ou une grande probabilité d'être dans l'état c'. La vitesse locale est proportionnelle au courant moyen au temps t' de la quantité physique O *sachant* que le système est dans l'état c' au temps t'.

2.6.3 Forme avec l'excès de trafic

On cherche à présent à relier la fonction de réponse en termes de courants locaux à celle développée par M. Baiesi, C. Maes et B. Wynants faisant intervenir l'excès de trafic [76, 77]. Le trafic, aussi appelée activité dynamique [35], est une fonctionnelle de chemin donnant la probabilité que le système a de quitter les états qu'il a effectivement visités au cours d'une trajectoire. Le trafic moyen sur un grand nombre de trajectoire est donc égal au nombre moyen de changements de configuration opérés par le système au cours d'un intervalle de temps donné. En termes plus précis, le trafic dans le cas des processus de sauts vaut l'intégrale sur le temps du taux d'échappement de la configuration où se trouve le système [1] :

$$\mathcal{T}[c_\cdot, h_\cdot]_0^{t'} = \int_0^{t'} \mathrm{d}t\, \lambda_t^{h_t}(c_t) \tag{2.56}$$

Nous allons voir que l'excès de trafic ou frénésie, c'est-à-dire la propension du trafic à changer sous l'effet d'une perturbation, intervient dans la réponse linéaire d'un système hors de l'équilibre en contact avec un unique réservoir. Ceci a été montré dans la Ref. [76] mais nous retrouvons ici ce résultat en partant de la définition de la vitesse locale obtenue à la section précédente.

Trafic et fonction de réponse pour un système en contact avec un unique réservoir - Selon l'Eq. 2.45, la vitesse locale peut s'écrire

$$\begin{aligned}
\upsilon_{t'}(c') &= \sum_c \frac{\mathcal{J}^0_{t'}(c',c)}{\rho_{t'}(c')} \partial_h \ln w^h_{t'}(c',c)\big|_{h\to 0}\,, && (2.57)\\
&= \sum_c \left(w_{t'}(c',c) - \frac{\rho_{t'}(c) w_{t'}(c,c')}{\rho_{t'}(c')} \right) \frac{\partial_h w^h_{t'}(c',c)\big|_{h\to 0}}{w_{t'}(c',c)}, && (2.58)\\
&= \left.\frac{\partial \lambda^h_{t'}(c')}{\partial h}\right|_{h\to 0} - \sum_c \frac{\rho_{t'}(c) w_{t'}(c,c')}{\rho_{t'}(c') w_{t'}(c',c)}\, \partial_h w^h_{t'}(c',c)\big|_{h\to 0}\,, && (2.59)
\end{aligned}$$

Ainsi dans le cas où le système est en contact avec un unique réservoir et si on suppose la forme des taux donnée à l'Eq.2.52, nous avons en termes de l'excès de trafic que nous notons $\partial_h \mathcal{T}[c_\cdot h]_0^{t'}\big|_{h\to 0}$ une vitesse locale correspondant à

$$\upsilon_{t'}(c'_t) = \left.\frac{d}{dt'} \frac{\partial \mathcal{T}[c_\cdot h]_0^{t'}}{\partial h}\right|_{h\to 0} + \frac{j_{t'}(c_{t'})}{2}. \tag{2.60}$$

La fonction de réponse à une perturbation sur h de l'observable A_t est alors donnée par

$$R(t',t) = \frac{1}{2}\left\langle j_{t'}(c_{t'}) A_t(c_t)\right\rangle - \left\langle \left.\frac{d}{dt'} \frac{\partial \mathcal{T}[c_\cdot h]_0^{t'}}{\partial h}\right|_{h\to 0} A_t(c_t)\right\rangle, \tag{2.61}$$

Notons que cette forme de la fonction de réponse est légèrement différente de celle proposée dans la Ref. [76]. En effet, l'excès de trafic est dans le cas de cette référence donné par la dérivée fonctionnelle du trafic par rapport au paramètre de contrôle

$$\left.\frac{\delta \mathcal{T}[c_\cdot, h_\cdot]}{\delta h_{t'}}\right|_{h\to 0} = \left.\frac{\partial \lambda^h_{t'}(c_{t'})}{\partial h}\right|_{h\to 0}, \tag{2.62}$$

1. Nous choisissons ici une définition différente d'un facteur 2 de la définition de la Ref. [76].

et la fonction de réponse vaut alors

$$R(t',t) = \frac{\beta_{t'}}{2}\frac{d}{dt'}\langle O(c_{t'})A_t(c_t)\rangle - \left\langle \left.\frac{\delta\mathcal{T}[c_\bullet, h_\bullet]}{\delta h_{t'}}\right|_{h\to 0} A_t(c_t)\right\rangle . \tag{2.63}$$

Il faut aussi souligner que le terme d'excès de trafic a été écrit de façon plus compacte dans la Ref. [76] à l'aide d'une définition particulière de la dérivée d'une observable dépendant du temps via la configuration du système, définition couramment employée dans la littérature mais différente de celle présentée dans cette thèse. À l'aide de l'Eq. 2.52, nous voyons que l'excès de trafic est donné par

$$\left.\frac{\delta\mathcal{T}[c_\bullet, h_\bullet]}{\delta h_{t'}}\right|_{h\to 0} = \left.\frac{\partial}{\partial h}\sum_c w_{t'}(c_{t'},c)\exp\left(\beta_{t'}h\frac{O(c)-O(c_{t'})}{2}\right)\right|_{h\to 0}, \tag{2.64}$$

$$= \frac{\beta_{t'}}{2}\sum_c L_{t'}(c_{t'},c)\left[O(c)-O(c_{t'})\right], \tag{2.65}$$

$$= \frac{\beta_{t'}}{2}\left\langle \frac{d}{dt'}O(c_{t'})\right\rangle\Big|_{c_{t'}}, \tag{2.66}$$

où nous précisons complètement les notations employées ici dans l'encadré 2.1. En effet, la notion de dérivée d'une observable dépendante de la configuration du système est relativement compliquée à définir. A proprement parler, la dérivé d'une observable dépend de deux instants infiniment proches mais entre ces deux instants, la trajectoire peut subir des discontinuités : les sauts. La dérivée d'une fonction discontinue n'est définie qu'au sens des distributions. La notation $\left\langle \frac{d}{dt}O(c_{t'})\right\rangle\Big|_{c_{t'}}$ signifie donc ici que nous moyennons sur les sauts pouvant avoir lieu au temps t' mais que nous prenons la moyenne avec la condition que les sauts doivent partir de la configuration $c_{t'}$. Cette quantité était simplement considérée comme la dérivée par rapport au temps dans la Ref. [76] avec la règle particulière qu'on ne pouvait sortir cette dérivée d'une valeur moyenne. Nous préférons ici une notation plus précise bien que moins légère afin d'être cohérent avec les notations employées dans cette thèse.

Trafic et réponse en présence de plusieurs réservoirs - L'hypothèse d'un réservoir unique est importante pour que la partie de la réponse n'étant pas liée au trafic s'exprime de façon semblable à la réponse d'équilibre. En présence de deux réservoirs ou plus, on ne sait pas quelle température utiliser pour écrire la réponse similaire à l'équilibre sous la forme de la dérivée d'une unique fonction de corrélation. On peut cependant introduire une température inverse effective $\beta_t(c,c')$ pour chaque transition possible dans le système. Cette température inverse pour une transition d'un état c' à un état c est en fait le barycentre des températures inverses de chaque thermostat $\beta^{(\nu)}$ avec pour poids le taux de sauts associé à la transition choisie :

$$\beta_t(c',c) = \frac{\sum_\nu w_t(c',c;\nu)\beta^{(\nu)}}{w_t(c',c)}, \tag{2.67}$$

où nous notons $w_t(c',c) = \sum_\nu w_t(c',c;\nu)$ comme à l'Eq. 2.6. Dans ce cas nous avons la vitesse locale qui est donnée par

$$v_{t'}(c') = \left.\frac{\delta\mathcal{T}[c_\bullet, h_\bullet]}{\delta h_{t'}}\right|_{h\to 0} + \sum_c \frac{\rho_{t'}(c)w_{t'}(c,c')}{2\rho_{t'}(c')}\beta_{t'}(c',c)[O(c')-O(c)]. \tag{2.68}$$

On remarque par ailleurs que la somme des courants $j_{t'}^{(\nu)}$ sur tous les réservoirs a une forme similaire au second terme du second membre de l'équation précédente. En effet, la somme des courants donne

$$\sum_{\nu} j_{t'}^{(\nu)}(c') = \sum_{c} \frac{\rho_{t'}(c) w_{t'}(c,c')}{\rho_{t'}(c')} \beta_{t'}(c,c')[O(c') - O(c)]. \tag{2.69}$$

Ce qui finalement permet d'écrire la réponse du système de façon générale

$$R(t',t) = \langle k_{t'}(c_{t'}) A_t(c_t) \rangle - \left\langle \left. \frac{\delta \mathcal{T}[c_\cdot, h_\cdot]}{\delta h_{t'}} \right|_{h \to 0} A_t(c_t) \right\rangle, \tag{2.70}$$

où nous avons introduit le courant local pondéré par une différence de température inverse liée à chaque transition :

$$k_{t'}(c') = \sum_{c} \frac{\rho_{t'}(c) w_{t'}(c,c')}{\rho_{t'}(c')} \left[\beta_{t'}(c,c') - \frac{\beta_{t'}(c',c)}{2} \right] [O(c') - O(c)]\,. \tag{2.71}$$

2.6.4 Forme avec l'asymétrie

Les travaux sur la généralisation du FDT autour d'un état non-stationnaire ont commencé dans le contexte des systèmes vitreux. Le rapport de fluctuation-dissipation a été introduit pour relier la réponse d'un système hors de l'équilibre à celle d'un système à l'équilibre. Il est donné par la réponse hors de l'équilibre divisée par la dérivée par rapport au plus petit temps de la fonction de corrélation d'équilibre. Ce rapport est une quantité dépendante du temps pour les systèmes hors de l'équilibre. Son inverse a été appelé température effective du système puisque à l'équilibre, ce rapport est égal à l'inverse de la température du système. L'étude en fréquence de cette quantité montre que pour les fréquences élevées le rapport tend vers l'unité ce qui indique que les degrés de liberté rapides du système ont relaxés vers l'équilibre. En revanche, la "violation" du FDT, c'est-à-dire l'existence d'un rapport de fluctuation-dissipation différent de la température inverse, est constaté aux basses fréquences où les échelles de temps sont beaucoup plus lentes et les degrés de liberté associés plus lents à relaxer.

Dans ce contexte des systèmes vitreux a été définie une contribution de la réponse hors d'équilibre d'un système appelée asymétrie [69–71]. Le choix de cette dénomination provient du fait que cette quantité apparaît lorsque l'on cherche à écrire la fonction de réponse d'un système sous une forme plus symétrique. En effet, dans la réponse similaire à l'équilibre de l'Eq. 2.63 figure la dérivée par rapport au plus *petit* temps de la fonction de corrélation entre l'observable dont on cherche la réponse et la quantité physique conjuguée au paramètre de contrôle par rapport à l'énergie. Si on soustrait la moitié de la dérivée par rapport au plus *grand* temps de cette fonction de corrélation, les termes restant dans la fonction de réponse constitueront l'asymétrie, notée $Asi(t',t)$. Pour résumer, nous avons donc pour un système en contact avec un unique réservoir

$$R(t',t) = \frac{\beta_{t'}}{2} \frac{d}{dt'} \langle O(c_{t'}) A_t(c_t) \rangle - \frac{\beta_t}{2} \frac{d}{dt} \langle O(c_t) A_{t'}(c_{t'}) \rangle + Asi(t',t) \tag{2.74}$$

Par souci d'exhaustivité, nous souhaitons présenter ici comment l'asymétrie a été reliée à la notion d'excès de trafic par M. Baiesi et al. [76, 77]. Pour cela, il faut tout d'abord constater que pour $t \geq t'$ nous avons

$$\frac{\beta_t}{2} \frac{d}{dt} \langle O(c_t) A_{t'}(c_{t'}) \rangle = \left\langle \left. \frac{\delta \mathcal{T}[c_\cdot, h_\cdot]}{\delta h_t} \right|_{h \to 0} A_{t'}(c_{t'}) \right\rangle. \tag{2.75}$$

Avec les notations de la référence [76], la dérivée d'une quantité physique est notée $dO_t(c_t)/dt$, ce que nous noterons quant à nous dans cette thèse

$$\left\langle \frac{d}{dt} O_t(c_t) \right\rangle \Big|_{c_t} = \sum_c L_t(c_t, c) \left[O_t(c) - O_t(c_t) \right] + (\partial_{t'} O_{t'})(c_{t'}) \tag{2.72}$$

En effet, nous conservons la notation $dO_t(c_t)/dt$ pour ce qui nous semble être une meilleure définition de la dérivée. La définition de la référence [76] reporté à l'Eq.2.72 relève d'une notation, certes courante, mais qui présente quelques problèmes. Nous voyons que nous utilisons l'opérateur d'évolution L_t dans cette définition ce qui sous-entend que la dérivée de l'observable dépend de la dynamique considérée. Or nous souhaitons que la dynamique ne réside que dans la donnée de la trajectoire $[c_\cdot]$ et selon la probabilité de trajectoire choisie nous pourrons obtenir la valeur moyenne de la dérivée dans une dynamique où une autre. De plus $L_t(c_t, c)$ représente ici une probabilité de saut pas unité de temps vu que les termes diagonaux ne contribuent pas. La définition de la dérivée est alors déjà moyennée sur les sauts ayant lieu au temps t. Nous voulons une définition de la dérivée compatible avec le fait que l'observable n'a pas été moyenné sur les sauts et donc indépendante de la dynamique. Nous choisissons donc pour la définition de la dérivée d'une observable O_t dépendant de la configuration du système la quantité suivante :

$$\frac{d}{dt} O_t(c_t) = \sum_i \delta(t - t_i)(O_t(c_i) - O_t(c_{i-1})) + (\partial_t O_t)(c_t), \tag{2.73}$$

où la somme discrète porte sur tous les temps de saut τ_i de la trajectoire $[c_\cdot]$ et où comme d'habitude c_{i-1} et c_i représentent respectivement les configurations avant et après le saut au temps t_i. Bien évidemment, la moyenne sur les sauts de cette quantité redonne la définition du début de cet encadré. Notons qu'avec la définition choisie dans cette thèse, la dérivée d'une fonction de corrélation par rapport au plus petit temps figurant dans cette corrélation peut passer à travers la valeur moyenne. Ceci est expliqué en appendice C de ce chapitre. En revanche ce n'est pas le cas pour la définition de l'Eq.2.72 compte tenu du fait qu'une somme est réalisée sur les sauts dans ce cas. Or si d'autres quantités dépendent du saut en question dans la fonction de corrélation, cette somme ne doit pas pouvoir être faite indépendamment de ces quantités, ce qui est pourtant le cas si on utilise la mauvaise définition.

TABLE 2.1 – Différentes définitions de la dérivée par rapport au temps dans une valeur moyenne

En effet, partons du membre de gauche de cette équation :

$$\frac{\beta_t}{2}\frac{d}{dt}\langle O(c_t)A_{t'}(c_{t'})\rangle = \frac{\beta_t}{2}\sum_{c,c',c''} O(c)L_t(c'',c)\rho(c''t|c't')\rho_{t'}(c')A_{t'}(c'), \tag{2.76}$$

$$= \sum_{c',c''}\rho(c''t,c't')A_{t'}(c')\left[\sum_c \frac{\beta_t}{2}(O(c)-O(c''))L_t(c'',c)\right], \tag{2.77}$$

où nous avons utilisé la propriété $\sum_c L_t(c'',c)=0$. Nous reconnaissons, à l'aide de l'Eq. 2.65, que le terme entre crochet de cette équation n'est autre que l'excès de trafic, ce qui prouve l'Eq. 2.75. Alors il est possible d'obtenir l'asymétrie uniquement en termes des corrélations de A avec l'excès de trafic :

$$Asi(t',t) = \left\langle \left.\frac{\delta\mathcal{T}[c_\cdot,h_\cdot]}{\delta h_t}\right|_{h\to 0} A_{t'}(c_{t'})\right\rangle - \left\langle \left.\frac{\delta\mathcal{T}[c_\cdot,h_\cdot]}{\delta h_{t'}}\right|_{h\to 0} A_t(c_t)\right\rangle. \tag{2.78}$$

Remarquons que pour faire le lien entre les différentes formulations du MFDT, nous avons dû à plusieurs reprises préciser la nature de l'action de la perturbation sur la paramétrisation des taux de sauts du système. C'était le cas notamment lorsque nous avons exprimé la fonction de réponse en terme d'excès de trafic ou en terme d'asymétrie. En revanche, la fonction de réponse exprimée à l'aide de la variation d'entropie du système ou des courants locaux a l'avantage de ne pas dépendre d'un tel choix.

3 Processus de diffusion

Nous avons obtenu un certain nombre de résultats dans le cadre des processus de sauts concernant l'expression de la fonction de réponse. Nous avons vu qu'il était possible d'exprimer cette réponse au moyen de la distribution accompagnante ou en termes de la production d'entropie dans le système, des courants locaux, de l'excès de trafic et encore en faisant apparaître l'asymétrie. L'ensemble de ces écritures de la fonction de réponse sont en principe généralisable au cas continu. La complexité du formalisme dans le cas continu rend en pratique l'obtention de certaines de ces formes de la réponse difficiles surtout dans le cas complètement général, c'est-à-dire sans précision du type de perturbation appliquée ou en considérant un système en contact avec plusieurs thermostats. Au delà de leur complexité, ces calculs ne fourniront à priori pas d'élément nouveau éclairant la discussion quant à l'origine des corrections hors équilibre à apporter pour obtenir la fonction de réponse du système. Une motivation suffisante pour poursuivre plus amplement la discussion des différentes formes de la réponse dans le cas des processus de diffusion serait de chercher les équivalents continus de certaines notions apparaissant dans le cas discret, comme par exemple la température associée à une transition entre deux états. Remarquons que la notion de température dans le cadre du FDT a déjà fait l'objet de travaux introduisant une température définie en fonction des différentes échelles de temps du système [89].

Dans la suite, nous commencerons par retrouver le MFDT pour une particule suivant une dynamique de Langevin en contact avec plusieurs thermostats. Nous donnerons également ici les formes de la fonction de réponse propres au cas continu. En effet, il existe une forme de la fonction de réponse faisant intervenir le bruit gaussien apparaissant dans l'équation de Langevin et une autre où figure le gradient du logarithme de la distribution accompagnante. Ces formes de la réponse ont respectivement été obtenue par Novikov [90] et par Risken [55] et Agarwal

[91]. Nous les mentionnons donc ici à des fins d'exhaustivité et pour signaler la validité de la réponse d'Agarwal et Risken au delà de la perturbation d'un état de non-équilibre stationnaire. D'autres modèles similaires aux processus de Langevin évoqués ici ont fait l'objet de travaux concernant la généralisation du FDT [92]. Pour ces systèmes, il devrait être également possible d'étudier leur comportement hors de l'équilibre à l'aide du MFDT.

Afin d'établir une connexion entre la réponse pour les processus de saut et les processus diffusifs, nous donnons en appendice D la fonction de réponse pour les processus de diffusion en termes de courants locaux obtenus par passage à la limite continu des courants locaux discrets. Nous nous restreignons pour ce faire à une perturbation linéaire en h sur l'énergie interne du système.

3.1 Évolution non-perturbée

Nous considérons un système non-perturbé constitué d'une particule de Langevin soumis à une force $F(x, h_t^0) = \gamma u(x, h_t^0)$ dépendante du temps via le protocole non-perturbé h_t^0. Cette particule est en contact avec plusieurs bains thermiques indexés par ν à température $T^{(\nu)} = 1/\beta^{(\nu)}$ à priori différentes. L'évolution de $\rho_t(x)$ la probabilité non-perturbée pour la particule d'être à la position x au temps t est donnée par l'équation de Fokker-Planck

$$\partial_t \rho_t(x) = \mathcal{L}_{t,x} \rho_t(x), \tag{2.79}$$

où le générateur est donné par l'opérateur

$$\mathcal{L}_{t,x} \bullet = -\partial_x (u(x, h_t^0)\bullet) + \sum_\nu D_t^{(\nu)} \partial_x^2 \bullet \,. \tag{2.80}$$

Le symbole $\bullet$ signifie qu'il faut placer à cet endroit de l'expression la fonction sur laquelle l'opérateur agit. Nous choisissons de spécifier en indice le temps t et la position x pour savoir sur quelle variable agissent les dérivées contenus dans l'opérateur et pour savoir à quel temps il faut évaluer les fonctions y apparaissant. Cependant à chaque fois qu'il n'y aura pas de confusion possible nous omettrons l'indice x sur les opérateurs.

3.2 Évolution perturbée

Comme précédemment pour le cas discret, une partie du protocole contrôlant la force agissant sur le système est connue et constitue ici la perturbation notée h_t, l'autre partie repose sur un protocole sous-jacent h_t^0 en général inconnu qui caractérise la dynamique de référence du système hors de l'équilibre, c.a.d. la dynamique non-perturbée. Il en résulte que la force au premier ordre en h_t est donnée par

$$F(x, h_t^0 + h_t) = F(x, h_t^0) + h_t \partial_h F(x, h_t^0) = \gamma u(x, h_t^0) + \gamma h_t \partial_h u(x, h_t^0). \tag{2.81}$$

Dans ces circonstances, nous notons pour raccourcir les notations $u_t^{(\nu)}(x) = u^{(\nu)}(x, h_t^0)$ et $u_t^{(\nu)}(x, h_t) = u^{(\nu)}(x, h_t^0 + h_t)$ et similairement pour les fonctions u sans les exposants (ν) désignant un réservoir. La probabilité perturbée $p_t(x)$ pour la particule d'être à la position x au temps t suit l'équation de Fokker-Planck

$$\partial_t p_t(x) = \mathcal{L}_t^{h_t} p_t(x), \tag{2.82}$$

où le générateur de l'évolution perturbée est donné par

$$\mathcal{L}_t^{h_t} \bullet = -\partial_x(u_t(x,h_t)\,\bullet) + \sum_\nu D_t^{(\nu)}\partial_x^2 \bullet\,. \tag{2.83}$$

Notons que nous avons supposé que le coefficient de diffusion dépend du temps mais pas du protocole pour ne pas compliquer encore les notations. Le développement au premier ordre de cet opérateur est $\mathcal{L}_t^{h_t} \equiv \mathcal{L}_t + h_t\mathcal{N}_t$ où nous avons défini la correction au premier ordre $\mathcal{N}_t \bullet = -\partial_x(\,\partial_h u_t(x,h)|_{h\to 0}\,\bullet)$.

Hypothèse supplémentaire sur la perturbation - Si nous choisissons une force agissant sur le système de la forme $F(x,h_t^0,h_t) = -\partial_x V(x,h_t^0) + g(h_t^0+h_t)$ où seule la part non conservative $g(h_t)$ dépend de la perturbation, nous avons la contribution au premier ordre du générateur qui est simplement proportionnel au gradient

$$\mathcal{N}_t \bullet = -\frac{1}{\gamma}\frac{\partial g(h_t^0)}{\partial h}\partial_x\ \bullet\,. \tag{2.84}$$

Par ailleurs, si la perturbation ne modifie que l'énergie potentielle $V(x,h_t^0)$ du système en ajoutant à celle ci une contribution du type $-h_tO(x)$, alors la contribution au premier ordre dans le générateur perturbé est

$$\mathcal{N}_t \bullet = -\frac{1}{\gamma}\partial_x(\bullet\,\partial_x O(x)). \tag{2.85}$$

Ce dernier type de perturbation correspond dans le cas à discret à choisir des taux de sauts satisfaisant au bilan détaillé de l'Eq. 2.46. Nous faisons donc cette hypothèse dans l'appendice D lorsque nous cherchons à retrouver la forme de la réponse en termes de courant locaux par une procédure de passage à la limite continue.

3.3 Évolution perturbée par un protocole constant

La solution de l'équation de Fokker-Planck à perturbation constante égale à h est donnée par $\pi_t(c,h)$ et nous avons bien sûr

$$(\partial_t\pi_t)(x,h) = \mathcal{L}_t^h\pi_t(x,h). \tag{2.86}$$

L'évolution de la probabilité accompagnante est similairement au cas discret donnée par

$$\partial_t\left(\pi_t(x,h_t)\right) = \mathcal{L}_t^{h_t}\pi_t(x,h_t) + \dot{h}_t\partial_h\pi_t(x,h_t), \tag{2.87}$$

sur laquelle on constate que $\pi_t(x,h_t)$ est bien différente de la probabilité $p_t(x)$ sauf dans le cas où le protocole h_t est constant.

3.4 Réponse linéaire, forme d'Argawal et de Risken

La fonction de réponse à une perturbation peut s'écrire de la façon suivante [55, 91] :

$$R(t,t') = \langle B_{t'}(x_{t'})A_t(x_t)\rangle. \tag{2.88}$$

où nous définissons l'observable $B_{t'}(x) = \rho_{t'}(x)^{-1}\mathcal{N}_{t'}\rho_{t'}(x)$. Ceci se voit directement sur l'équation de Dyson comme c'était le cas pour les processus de saut. En effet, la probabilité $p(xt|x_0t_0)$

(resp. $\rho(xt|x_0t_0)$) pour la particule d'être en x au temps sachant qu'elle était en x_0 au temps t_0 et que l'évolution se fait selon la dynamique perturbée (resp. non-perturbé) suit au premier ordre en h_t

$$p(xt|x_0t_0) = \rho(xt|x_0t_0) + \int_0^t \mathrm{d}t' \int \mathrm{d}x'\, h_{t'}\rho(xt|x't')\mathcal{N}_{t',x'}\rho(x't'|x_0t_0). \tag{2.89}$$

Si nous multiplions cette équation par la distribution initiale $\rho_0(x_0)$ et par une observable arbitraire que nous notons ici $A_t(x)$ et que nous sommons sur les positions x et x_0, on obtient

$$\langle A_t(x_t)\rangle_{[h_t]} = \langle A_t(x_t)\rangle + \int_0^t dt' \int \mathrm{d}x \int \mathrm{d}x'\, h_{t'}A_t(x)\rho(xt, x't')B_{t'}(x') \tag{2.90}$$

où nous avons utilisé la même notation que dans le cas discret pour la probabilité jointe $\rho(ct, c't') = \rho(ct|c't')\rho_{t'}(c')$. La forme d'Agarwal de la réponse suppose que la perturbation agit sur la force non conservative et que la partie correspondant au premier ordre du générateur est de la forme donnée à l'Eq. 2.84. Dans ce cas, l'observable $B_t(x)$ devient :

$$\begin{aligned} B_{t'}(x) &= -\rho_{t'}(x)^{-1}\frac{1}{\gamma}\frac{\partial g(h_t^0)}{\partial h}\partial_x\rho_{t'}(x) && (2.91)\\ &= \frac{1}{\gamma}\frac{\partial g(h_t^0)}{\partial h}\partial_x\psi_{t'}(x,0) && (2.92)\end{aligned}$$

où nous avons introduit la fonction $\psi_{t'}(x,h) = -\ln \pi_{t'}(x,h)$ similairement à ce que nous avions fait pour les processus de saut. La fonction de réponse s'écrit alors finalement

$$R(t,t') = \frac{1}{\gamma}\frac{\partial g(h_t^0)}{\partial h}\left\langle \frac{\partial \psi_{t'}}{\partial x}(x_{t'},0)A_t(x_t)\right\rangle, \tag{2.93}$$

forme qui généralise à une perturbation autour d'un état non-stationnaire la fonction de réponse figurant dans les références [55, 91].

Remarquons que nous pouvons également considérer le second cas particulier de perturbation correspondant à un changement du type $-h_tO(x)$ sur l'énergie interne du système. Dans ce cas nous avons

$$\begin{aligned} B_{t'}(x) &= -\rho_{t'}(x)^{-1}\frac{1}{\gamma}\partial_x(\rho_{t'}(x)\partial_x O(x)), && (2.94)\\ &= \frac{1}{\gamma}(\partial_x\psi_{t'}(x,0))\partial_x O(x) - \frac{1}{\gamma}\partial_x^2 O(x). && (2.95)\end{aligned}$$

Naturellement chaque type de perturbation modifie la forme de la fonction de réponse. La force du MFDT exprimé à l'aide la distribution accompagnante est sa validité quel que soit le type de perturbation et son interprétation en termes de corrélation avec la dérivée par rapport au paramètre de contrôle de l'entropie stochastique du système.

3.5 Réponse linéaire, forme avec distribution accompagnante

Comme mentionné plus haut, le MFDT présenté dans ce chapitre est valide pour les systèmes possédant une évolution markovienne. Cela inclut donc les systèmes décrit par une équation de Langevin. Nous fournissons ici la preuve du MFDT pour le cas continu, preuve très

semblable au cas des processus de sauts. Pour ce faire, nous utilisons toujours un développement de la distribution π_t au premier ordre en h, $\pi_t(x,h) = \pi_t^{(0)}(x) + h\pi_t^{(1)}(x)$. Il s'en suit en recourant à l'équation de Fokker-Planck que la solution à l'ordre zéro est $\pi_t^{(0)}(x) = \rho_t(x)$, alors que la solution au premier ordre vérifie

$$\frac{\partial \pi_t^{(1)}(x)}{\partial t} = \mathcal{N}_{t,x}\pi_t^{(0)}(x) + \mathcal{L}_t\pi_t^{(1)}(x). \tag{2.96}$$

Alors, l'observable B_t du paragraphe précédent s'écrit $B_t(x) = \pi_t^{(0)}(x)^{-1}\left(\partial_t\pi_t^{(1)}(x) - \mathcal{L}_t\pi_t^{(1)}(x)\right)$. En substituant ceci dans l'Eq. 2.88, on obtient

$$R(t,t') = \int \mathrm{d}x \int \mathrm{d}x' A_t(x)\left(\rho(xt|x't')\partial_{t'}\pi_{t'}^{(1)}(x') - \pi_t^{(1)}(x')\mathcal{L}_{t,x'}^{\dagger}\rho(xt|x't')\right), \tag{2.97}$$

où a été introduit le générateur dual

$$\mathcal{L}_{t,x'}^{\dagger}\bullet = u(x',h_t^0)\partial_{x'}\bullet + \sum_{\nu} D_t^{(\nu)}\partial_x^2\bullet\,. \tag{2.98}$$

Cette forme de la réponse peut être à nouveau transformée en utilisant la propriété que le propagateur non-perturbé $\rho(ct|c't')$ satisfait l'équation de Fokker-Planck renversée $\partial_{t'}\rho(xt|x't') = -\mathcal{L}_{t',x'}^{\dagger}\rho(ct|x't')$ [55], de telle sorte qu'à la fin nous retrouvons exactement le MFDT établi dans le cadre des processus de saut

$$R(t,t') = -\frac{d}{dt'}\left\langle \partial_h\psi_{t'}(x_{t'},h)|_{h\to 0}\, A_t(x_t)\right\rangle. \tag{2.99}$$

Notons que l'interprétation en termes de corrélation entre l'observable et la dérivée par rapport au paramètre de contrôle de la production d'entropie est également possible dans le cas continu puisque nous avons toujours

$$R(t',t) = -\frac{d}{dt'}\left\langle \left.\frac{\partial\Delta S(0,t')}{\partial h}\right|_{h\to 0} A(x_t)\right\rangle, \tag{2.100}$$

Nous voyons donc, au delà des notations relativement différentes, l'étroite relation entre la description par une équation maîtresse et celle par une équation de Fokker-Planck d'un système Markovien donné. Dans les deux cas, il a été relativement simple d'obtenir le MFDT. En revanche, l'obtention des différentes contributions de la réponse correspondant à la production totale d'entropie et à la variation d'entropie dans les réservoirs sont délicates dans le formalisme continu. Nous donnons donc en appendice D la décomposition de la fonction de réponse en ces deux parties pour une perturbation modifiant l'énergie interne du système en contact avec un unique thermostat. Cette fonction de réponse est obtenue par passage à la limite continue des courants locaux obtenus dans le cadre des processus de saut.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une généralisation du théorème de fluctuation-dissipation valide pour un système markovien initialement dans un état arbitrairement hors de l'équilibre. Nous avons principalement généralisé au cas non-stationnaire la Ref. [84] dans

laquelle le MFDT est déduit de la relation de T. Hatano et S.I. Sasa (cf. chapitre 3). Cette généralisation nous semble importante car elle restaure une forme de la réponse en termes de la dérivée temporelle de la fonction de corrélation entre l'observable dont on cherche la réponse et une quantité physique donnée. Cette quantité représente la variation de la production d'entropie du système avec la perturbation. La difficulté majeure associé à cette forme du MFDT est la difficulté de mesurer la production d'entropie à perturbation constante. Son principal intérêt réside dans son universalité : la réponse s'écrit de la même manière que le système non-perturbé soit à l'équilibre, dans un NESS, où arbitrairement hors de l'équilibre et aucune hypothèse n'est faite concernant le type de perturbation appliqué. Il serait utile d'étendre la validité du MFDT : On pourrait s'intéresser au cas où l'inertie du système n'est pas négligeable, au cas des processus markoviens mélangeant saut et diffusion, etc. L'obtention d'une expression théorique de la fonction de réponse pour un système non markovien reste également une question ouverte. Enfin, nous espérons que ces travaux sur la généralisation du MFDT au cas non-stationnaire pourront permettre d'étendre un résultat de T. Harada et S.-I Sasa obtenu dans le cadre des NESS et reliant la réponse d'un système, les corrélations et le taux de dissipation par unité de temps [93]. Ceci permettrait de quantifier expérimentalement la dissipation opérant dans un système hors de l'équilibre pour lequel on ne connaît pas la dynamique sous-jacente.

4 Appendice

A Équation de Dyson

Soit $\rho(c\,t|c_0\,t_0)$ le propagateur de la dynamique non-perturbée donnant la probabilité que le système soit dans l'état c au temps t sachant qu'il était dans l'état c_0 au temps t_0. Soit $p(c\,t|c_0\,t_0)$ le même propagateur mais pour la dynamique perturbée. Nous cherchons une solution pour ce propagateur de la forme :

$$p(c\,t|c_0\,t_0) = \sum_{c'} \rho(c\,t|c'\,t_0) X(c', c_0, t). \tag{2.101}$$

Nous cherchons quelle est la fonction X qui relie les deux propagateurs selon l'équation ci-dessus. Prenons la dérivée par rapport au temps t de cette expression :

$$\begin{aligned}
\partial_t p(c\,t|c_0\,t_0) &= \sum_{c'} X(c', c_0, t)\partial_t \rho(c\,t|c'\,t_0) + \sum_{c'} \rho(c\,t|c'\,t_0)\partial_t X(c', c_0, t), && (2.102)\\
&= \sum_{c'c''} X(c', c_0, t) L_t(c'', c)\rho(c''\,t|c'\,t_0) + \sum_{c'} \rho(c\,t|c'\,t_0)\partial_t X(c', c_0, t), && (2.103)\\
&= \sum_{c''} L_t(c'', c) p(c''\,t|c_0\,t_0) + \sum_{c'} \rho(c\,t|c'\,t_0)\partial_t X(c', c_0, t). && (2.104)
\end{aligned}$$

D'autre part nous avons l'équation d'évolution pour le propagateur $p(c\,t|c_0\,t_0)$ qui peut s'écrire au premier ordre en $[h_\cdot]$

$$\partial_t p(c\,t|c_0\,t_0) = \sum_{c''} L_t(c'', c) p(c''\,t|c_0\,t_0) + \sum_{c'} h_t N_t(c', c) p(c'\,t|c_0\,t_0), \tag{2.105}$$

ce qui nous donne, en utilisant l'Eq. 2.104,

$$\sum_{c'} h_t N_t(c', c) p(c'\,t|c_0\,t_0) = \sum_{c'} \rho(c\,t|c'\,t_0)\partial_t X(c', c_0, t). \tag{2.106}$$

A l'aide de l'équation de Chapman-Kolmogorov $\rho(c\,t|c'\,t_0) = \sum_{c''} \rho(c\,t|c''\,t')\rho(c''\,t'|c'\,t_0)$, nous pouvons passer le propagateur du membre de droite dans le membre de gauche pour obtenir après intégration sur t une formule intégrale pour $X(c', c_0, t)$ valide au premier ordre

$$X(c'', c_0, t) = X(c'', c_0, t_0) + \sum_{cc'} \int_{t_0}^{t} \mathrm{d}t'\, \rho(c''\,t_0|c\,t') h_{t'} N_{t'}(c', c) p(c'\,t'|c_0\,t_0). \tag{2.107}$$

En injectant cette fonction dans l'Eq. 2.101, nous trouvons

$$\begin{aligned}
p(c_1\,t_1|c_0\,t_0) &= \sum_{c''} \rho(c_1\,t_1|c''\,t_0) \sum_{cc'} \int_{t_0}^{t_1} \mathrm{d}t'\, \rho(c''\,t_0|c\,t') h_{t'} N_{t'}(c', c) p(c'\,t'|c_0\,t_0) && (2.108)\\
&\quad + \sum_{c''} \rho(c_1\,t_1|c''\,t_0) X(c'', c_0, t_0), && (2.109)\\
&= \rho(c_1\,t_1|c_0\,t_0) + \sum_{cc'} \int_{t_0}^{t_1} \mathrm{d}t'\, \rho(c_1\,t_1|c\,t') h_{t'} N_{t'}(c', c) p(c'\,t'|c_0\,t_0), && (2.110)
\end{aligned}$$

qui n'est autre que l'équation de Dyson qui serait exacte si l'opérateur d'évolution perturbé s'écrivait exactement $L_t^{h_t} = L_t + h_t N_t$. Notons que puisque nous devons avoir $p(c\,t_0|c_0\,t_0) = \delta_{c\,c_0}$, nous avons selon l'Eq. 2.101 $X(c, c_0, t_0) = \delta_{c\,c_0}$ qui est la condition initiale que nous avons utilisé pour arriver à l'équation de Dyson.

La preuve présentée ci-dessus se transpose exactement au cas d'une variable continue. Les sommes discrètes sur les configurations sont alors remplacées par des intégrales sur la position sauf pour la somme figurant dans l'équation maîtresse. En effet, le générateur de la dynamique devient dans ce cas l'opérateur de Fokker-Planck donné par exemple à l'Eq. 2.80. Ce générateur agit directement sur les densité de probabilité sans avoir besoin d'une sommation comme dans le cas discret.

B Relation d'Einstein et réponse à une marche

Le but de cet appendice est d'illustrer le lien entre relation d'Einstein et le théorème de fluctuation-dissipation. La relation d'Einstein est en soit l'expression du bilan détaillé. Cependant il est courant dans les enseignements de physique statistique hors de l'équilibre de la présenté comme un FDT. Nous cherchons à justifier ici cette dénomination en la retrouvant dans un cas particulier. D'autre part, à partir de l'énoncé du FDT de l'Eq. 2.1, il n'est pas évident de comprendre la dénomination "théorème de fluctuation-dissipation", autrement dit de conclure à une relation entre la dissipation et les fluctuations d'un système. Ceci est par contre beaucoup plus naturel dans le cas de la relation d'Einstein.

Nous définissons en général la réponse à une marche de protocole $h_\tau = h\theta(\tau - t')$, où θ est la fonction de Heaviside et h l'amplitude de la marche de protocole appliquée, comme étant donnée par la susceptibilité suivante

$$\chi(t', t) = \int_{t'}^{t} \mathrm{d}\,\tau R(\tau, t). \tag{2.111}$$

Alors nous avons quel que soit l'état non-perturbé

$$\langle A_t(x_t)\rangle_{[h.]} = \langle A_t(x_t)\rangle + h\chi(t', t). \tag{2.112}$$

A partir de ceci, on peut retrouver la relation d'Einstein si le système non-perturbé est à l'équilibre. En effet, si l'on s'intéresse par exemple à la réponse sur la position x_t d'une particule à l'équilibre dans un piège harmonique de raideur k soumise à une force $h_\tau = h\theta(\tau - t')$ et en contact avec un thermostat à température $T = 1/\beta$ nous avons la position qui est donnée par

$$x_t = x_0 e^{-kt/\gamma} + \int_0^t \mathrm{d}\tau \, \left(h_\tau/\gamma + \eta_\tau\sqrt{2D}\right) e^{-k(t-\tau)/\gamma}. \tag{2.113}$$

Alors la position moyenne si le système est initialement à l'équilibre est

$$\langle x_t\rangle_{[h.]} = \frac{h}{k}\left(1 - e^{-k(t-t')/\gamma}\right), \tag{2.114}$$

et par ailleurs le FDT de l'Eq. 2.1 nous indique que

$$\begin{aligned}
\langle x_t\rangle_{[h.]} &= \langle x_t\rangle_{eq} + \beta h \int_{t'}^{t} \mathrm{d}\,\tau \frac{d}{d\tau}\langle x_t x_\tau\rangle_{eq}, && (2.115)\\
&= \beta h \left\langle (x_t)^2\right\rangle_{eq} - \beta h \langle x_{t'} x_t\rangle_{eq}, && (2.116)\\
&= \beta D\gamma \frac{h}{k}\left(1 - e^{-k(t-t')/\gamma}\right). && (2.117)
\end{aligned}$$

Ainsi nous avons $\beta D\gamma = 1$ qui n'est autre que la relation d'Einstein. Cette relation peut bien sûr être retrouvée plus simplement mais nous voulions à travers cette exemple illustrer le fait qu'une telle relation est une conséquence du théorème de fluctuation-dissipation. Il est à noter que si nous avions considéré le cas du mouvement brownien, nous n'aurions pas retrouver ce résultat car une particule brownienne n'est pas à l'équilibre [94]. En effet, un courant de diffusion permanent est présent qui ne disparaît que lorsque la particule est confinée par un potentiel. Dans le cas du mouvement d'un grain de pollen à la surface d'un liquide, les limites du récipient empêche la grain de se propager jusque l'infini et confine donc le mouvement brownien.

C Passage de la dérivée temporelle dans une fonction de corrélation

Dans cette appendice, nous donnons pour le cas des processus de saut une justification concernant le passage d'une dérivation temporelle à travers les crochets d'une fonction de corrélation, étape technique évoqué dans l'encadré de la table 2.1. Considérons deux observables $A_t(c_t)$ et $B_{t'}(c_{t'})$ avec $t' < t$, qui dépendent des configurations du système aux temps t et t', mais qui sont aussi éventuellement explicitement dépendante du temps (ce qui explique l'indice ajouté à ces observables). Nous nous plaçons dans le cas le plus général où le système évolue selon l'Eq. 1.2. La dynamique correspondante est donc non-stationnaire, et la moyenne $\langle..\rangle$ figurant dans la fonction de corrélation est donnée par la probabilité jointe $\rho(ct, c't')$. Nous allons montrer ici qu'il est possible d'écrire

$$\frac{d}{dt'}\langle A_t(c_t)B_{t'}(c_{t'})\rangle = \langle A_t(c_t)\frac{d}{dt'}B_{t'}(c_{t'})\rangle. \tag{2.118}$$

Nous commençons avec le membre de gauche de l'Eq. 2.118, qui s'écrit

$$\frac{d}{dt'}\langle A_t(c_t)B_{t'}(c_{t'})\rangle = \frac{d}{dt'}\sum_{c,c'} A_t(c)\rho(ct|c't')\rho_{t'}(c')B_{t'}(c'). \tag{2.119}$$

En effectuant la dérivée et en utilisant l'Eq. 1.2 et l'Eq.2.22, on obtient

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt'}\langle B_{t'}(c_{t'})A_t(c_t)\rangle &= \sum_{c,c'} A_t(c)\rho(ct|c't')\left(\partial_{t'}\rho_{t'}(c')B_{t'}(c') + \rho_{t'}(c')\partial_{t'}B_{t'}(c')\right) \\ &\quad - \sum_{c,c',c''} A_t(c)L_{t'}(c',c'')\rho(ct|c''t')\rho_{t'}(c')B_{t'}(c'), \qquad (2.120)\\ &= \sum_{c,c',c''} A_t(c)\rho(ct|c''t')\left[\rho_{t'}(c')L_{t'}(c',c'')(B_{t'}(c'') - B_{t'}(c'))\right. \\ &\quad \left. + \rho_{t'}(c'')\partial_{t'}B_{t'}(c'')\right]. \qquad (2.121)\end{aligned}$$

Seul le terme non diagonal du générateur $L_{t'}(c', c'')$ contribue dans cette expression, c'est pourquoi nous remplaçons $L_{t'}(c', c'')$ par $w_{t'}(c', c'')$. En fait, ce taux de sauts $w_{t'}(c', c'')$ correspond à la probabilité de transition $\rho(c''t'^{+}|c't'^{-})$ entre l'état c' au temps t'^{-} et l'état c'' au temps t'^{+}, où les temps t'^{-} et t'^{+} sont ceux juste avant et après le saut ayant lieu au temps t'. Ceci nous conduit à

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt'}\langle B_{t'}(c_{t'})A_t(c_t)\rangle &= \sum_{c,c',c''} A_t(c)\rho(ct|c''t'^{+})\left[\rho_{t'}(c')\rho(c''t'^{+}|c't'^{-})(B_{t'}(c'') - B_{t'}(c'))\right. \\ &\quad \left. + \rho_{t'}(c'')\partial_{t'}B_{t'}(c'')\right]. \qquad (2.122)\end{aligned}$$

Le terme entre crochets du membre de droite de cette équation est en fait la moyenne sur les sauts de la dérivée de l'observable $B_{t'}$

$$\frac{d}{dt'}B_{t'}(c_{t'}) = \sum_i \delta(t'-\tau_i)(B_{t'}(c_i) - B_{t'}(c_{i-1})) + \partial_{t'}B_{t'}(c)|_{c\to c_{t'}}\,. \tag{2.123}$$

Dans ce sens, il est légitime de passer la dérivée sur le temps le plus faible à l'intérieur de la fonction de corrélation comme annoncé à l'Eq. 2.118. Notons que cette dérivée temporelle à l'intérieur de la fonction de corrélation est inhabituelle dans le sens où elle rend la dérivée de l'observable dépendante à la fois de la configuration avant et après le saut. La dérivée d'une fonction dépendant de la configuration à un temps n'est plus une fonction de la configuration à ce temps.

D Équivalence des formulations discrètes et continues du MFDT

Dans les Refs. [79, 95], un théorème de fluctuation-dissipation modifié a été obtenu pour les processus de diffusion continus. Nous montrons dans cet appendice que les résultats obtenus dans ce chapitre pour les processus de saut amènent aux mêmes résultats lorsque la limite continue de l'équation maîtresse est prise de façon appropriée [60, 96].

Nous supposons que la paramétrisation des taux est donnée par l'Eq. 2.46. La contribution similaire à l'équilibre, $R_{seq}(t',t)$, peut être écrite de la même manière que dans la Ref. [95] comme écrit à l'Eq. 2.50, donc, nous nous concentrons sur l'autre contribution propre au cas hors de l'équilibre, c'est-à-dire $R_{neq}(t,t')$. Par simplicité, nous considérons une marche aléatoire discrète à une dimension avec des sauts n'ayant lieu qu'entre plus proches voisins. Dans ce cas, le marcheur aléatoire à la position m ne peut sauter que vers les sites $m\pm1$ voisins. La distance entre les sites du réseau est uniforme et nous la notons ϵ. L'équation maîtresse est dans ce cas

$$\frac{d}{dt}\rho_t(m) = \mathcal{J}_t^0(m+1,m) - \mathcal{J}_t^0(m-1,m) \tag{2.124}$$

avec $\mathcal{J}_t^0(m,m+1) = \rho_t(m)w_t(m,m+1) - \rho_t(m+1)w_t(m+1,m)$. En utilisant le développement de Taylor $\rho_t(m\pm1) = \rho_t(m) \pm \partial_m\rho_t(m)$, nous pouvons réécrire les courants discrets comme

$$\mathcal{J}_t^0(m,m\pm1) = w_t(m,m\pm1)\rho_t(m) - w_t(m\pm1,m)(\rho_t(m) \pm \partial_m\rho_t(m)). \tag{2.125}$$

Pour établir le lien entre ces courants discrets et le courant associé intervenant dans l'équation de Fokker-Planck correspondante, nous introduisons les notations $u_t(m+1) = w_t(m,m+1) - w_t(m+1,m)$ et $2D_t(m+1) = w_t(m,m+1) + w_t(m+1,m)$, de telle sorte que les courants discrets deviennent

$$J_t(m,m+1) = \rho_t(m)(u_t(m) + \partial_m u_t(m)) - w_t(m+1,m)\partial_m\rho_t(m) \tag{2.126}$$
$$J_t(m,m-1) = -\rho_t(m)u_t(m) + w_t(m-1,m)\partial_m\rho_t(m) \tag{2.127}$$

Dans la limite continue, $\epsilon\to0$

$$\rho_t(m)\sim\epsilon\rho_t(x),\quad \partial_m\sim\epsilon\partial_x,\quad u_t(m)\sim u_t(x)/\epsilon,\quad D_t(m)\sim D_t(x)/\epsilon^2, \tag{2.128}$$

et les courants discrets peuvent être reliés au courant $J_t(x)$ intervenant dans l'équation de Fokker-Planck :

$$J_t(m,m\pm1)\sim\pm u_t(x)\rho_t(x) \mp D_t\partial_x\rho_t(x) = \pm J_t(x). \tag{2.129}$$

Rappelons maintenant l'expression donnée à l'Eq. 2.45 pour le courant local $\nu_{t'}(m)$:

$$\nu_{t'}(m) = \frac{J_{t'}(m,m+1)\partial_h w^h_{t'}(m,m+1)|_{h\to 0}}{\rho_{t'}(m)} \tag{2.130}$$

$$+ \frac{J_{t'}(m,m-1)\partial_h w^h_{t'}(m,m-1)|_{h\to 0}}{\rho_{t'}(m)}, \tag{2.131}$$

En utilisant l'expression des taux donnée à l'Eq. (2.46), nous avons $\partial_h w^h_{t'}(m,m\pm 1) = (O(m\pm 1) - O(m))\beta_{t'}/2 \sim \pm\beta_{t'}\epsilon\partial_x O(x)/2$. En substituant ceci dans les équations ci-dessus et en utilisant l'Eq. 2.129, on obtient l'expression suivante pour le courant local $\nu_{t'}$ dans la limite continue

$$\nu_{t'}(x) = \frac{\beta_{t'} J_{t'}(x)}{\rho_{t'}(x)}\partial_x O(x). \tag{2.132}$$

Ceci, avec le premier terme provenant de la partie similaire à l'équilibre de la réponse donnée à l'Eq. 2.50, on retrouve la fonction de réponse de la Ref. [95], c'est-à-dire

$$R(t,t') = \beta_{t'}\frac{d}{dt'}\left\langle A(x_t)O(x_{t'})\right\rangle - \beta_{t'}\left\langle A(x_t)\frac{J_{t'}(x_{t'})}{\rho_{t'}(x_{t'})}\partial_{x_{t'}}O(x_{t'})\right\rangle. \tag{2.133}$$

E Réponse linéaire, forme de Novikov

Afin de terminer ce chapitre sur la réponse linéaire, nous donnons ici brièvement une autre forme de la fonction de réponse propre au cas des processus de diffusion donnée par le théorème de Novikov valable pour un bruit Gaussien uniquement. Nous considérons le cas particulier où la perturbation du système est faite à l'aide d'une force non conservative $g(h^0_t + h_t)$ uniquement de telle sorte que, au premier ordre,

$$\gamma\dot{x}_t = -\partial_x V(x,h^0_t) + g(h^0_t) + h_t\partial_h g(h^0_t) + \sum_\nu \eta^{(\nu)}_t\sqrt{2\gamma^{(\nu)}T^{(\nu)}_t}, \tag{2.134}$$

Le système non-perturbé est dans un état non-stationnaire grâce à la force non conservative et éventuellement par la condition initiale choisie. On s'intéresse comme d'habitude à la fonction de réponse suivante

$$R(t',t) = \left.\frac{\delta\left\langle A_t(x_t)\right\rangle_{[h.]}}{\delta h_{t'}}\right|_{h\to 0} = \left\langle\frac{\delta A_t(x_t)}{\delta\eta^{(\nu)}_{t'}}\right\rangle\frac{\partial_h g(h^0_{t'})}{\sqrt{2\gamma^{(\nu)}T^{(\nu)}_{t'}}}, \tag{2.135}$$

où nous obtenons la seconde égalité grâce au fait qu'une variation du bruit ou de la force non conservative interviendront au même niveau dans l'expression de la position, expression fonctionnellement dépendante de ces quantités. Nous avons par ailleurs la probabilité de chemin pour le bruit

$$\mathcal{P}[\eta^{(\nu)}_\cdot]^t_0 = \mathcal{Z}\exp\left(-\int_0^t \mathrm{d}\tau\,\frac{1}{2}\left(\eta^{(\nu)}_\tau\right)^2\right) \tag{2.136}$$

où $\mathcal{Z}$ est une constante de normalisation. Nous savons par ailleurs que x_t est une fonctionnelle du bruit de même donc pour $A_t(x_t)$, ce que nous notons alors par abus de notation $A_t(x_t) =$

$A_t[\eta_\cdot^{(\nu)}]_0^t$. Ainsi nous avons, pour $t' < t$,

$$\left\langle \frac{\delta A_t(x_t)}{\delta \eta_{t'}^{(\nu)}} \right\rangle = \int \mathrm{d}[\eta_\cdot^{(\nu)}]\, \mathcal{P}[\eta_\cdot^{(\nu)}] \frac{\delta A_t[\eta_\cdot^{(\nu)}]}{\delta \eta_{t'}^{(\nu)}}, \tag{2.137}$$

$$= -\int \mathrm{d}[\eta_\cdot^{(\nu)}]\, \frac{\delta \mathcal{P}[\eta_\cdot^{(\nu)}]}{\delta \eta_{t'}^{(\nu)}} A_t[\eta_\cdot^{(\nu)}], \tag{2.138}$$

$$= \left\langle \eta_{t'}^{(\nu)} A_t(x_t) \right\rangle_{[h_\cdot]}, \tag{2.139}$$

et la fonction de réponse est donnée par

$$R(t',t) = \left\langle \eta_{t'}^{(\nu)} A_t(x_t) \right\rangle \frac{\partial_h g(h_{t'}^0)}{\sqrt{2\gamma^{(\nu)} T_{t'}^{(\nu)}}}. \tag{2.140}$$

Nous voyons donc que la réponse à une force non conservative peut s'exprimer comme une fonction de corrélation avec un seul des bruits gaussiens présents même si plusieurs thermostats sont en contact avec la particule. Dans le cas où un seul thermostat est présent et où $\partial_h g(h_{t'}^0) = 1$, nous retrouvons lien [78, 97, 98] entre la fonction de réponse multipliée par la température et la moitié de la fonction de corrélation de $A_t(x_t)$ avec le bruit de Langevin de variance $2T_{t'}/\gamma$:

$$T_{t'} R(t',t) = \frac{1}{2} \left\langle \eta_{t'} \sqrt{\frac{2T_{t'}}{\gamma}} A_t(x_t) \right\rangle. \tag{2.141}$$

F Équation de Fokker-Planck backward

L'équation de Fokker-Planck renversée peut s'obtenir à partir de l'équation de Fokker-Planck. On commence par rappeler l'équation de Chapman–Kolmogorov

$$\rho(xt|x't' + dt) = \int \mathrm{d}y\, \rho(xt|yt')\rho(yt'|x't' + dt). \tag{2.142}$$

En effectuant le changement de variable $t' = s' - dt$ on obtient

$$\rho(xt|x't' + dt) = \int \mathrm{d}y\, \rho(xt|yt')\rho(ys' - dt|x's'), \tag{2.143}$$

$$= \int \mathrm{d}y\, \rho(xt|yt') \left(\delta(y - x') - dt\mathcal{L}_{s',y}\rho(ys'|x's')\right) \tag{2.144}$$

où nous avons effectué un développement au premier ordre en dt. Remarquons que dans les termes en facteur de dt, il est possible d'identifier t' à s' à l'ordre zéro. Ainsi nous avons

$$\partial_{t'}\rho(xt|x't') = -\int \mathrm{d}y\, \rho(xt|yt')\mathcal{L}_{t',y}\delta(y - x'), \tag{2.145}$$

$$= \int \mathrm{d}y\, \rho(xt|yt') \left(\partial_y(u(y, h_{t'}^0)\delta(y - x')) - \sum_\nu D_{t'}^{(\nu)} \partial_y^2 \delta(y - x')\right), \tag{2.146}$$

$$= -\int \mathrm{d}y \left(u(y, h_{t'}^0)\delta(y - x')\partial_y\rho(xt|yt') + \delta(y - x') \sum_\nu D_{t'}^{(\nu)} \partial_y^2 \rho(xt|yt')\right)$$

$$= -\mathcal{L}_{t',x'}^\dagger \rho(xt|x't') \tag{2.147}$$

où l'opérateur dual $\mathcal{L}_{t',x'}^\dagger$ est défini comme à l'Eq. 2.98.

Chapitre 3

Relations de fluctuations

Introduction

Concernant la relaxation d'un système, le théorème de fluctuation-dissipation (FDT) manifeste une équivalence entre l'action d'une force et celle d'une fluctuation. Ceci n'est possible qu'autour de l'équilibre lorsque aucun courant ne traverse le système et que par conséquent les fluctuations sont symétriques par renversement du temps. Le FDT n'est alors rien d'autre qu'une manifestation concrète de la réversibilité des états d'équilibre. Autrement, comme nous l'avons vu au chapitre précédent, lorsque le système n'est pas à l'équilibre, il y a une asymétrie temporelle des fluctuations. Mais nous allons voir que l'on peut obtenir le MFDT via la linéarisation d'un résultat général valide loin de l'équilibre que l'on nomme théorème de fluctuations (FT). Ce résultat représente une nouvelle symétrie à l'œuvre dans les processus hors de l'équilibre et relie les distributions de probabilité de production d'entropie totale de deux expériences jumelles l'une de l'autre par renversement du protocole mettant le système hors de l'équilibre. Le théorème de fluctuations stipule que produire une entropie donnée dans une expérience avec un protocole arbitraire est exponentiellement plus probable avec l'entropie produite que de détruire la même entropie dans l'expérience conduite à rebours. A l'équilibre, le FT implique que les deux distributions de production totale d'entropie sont égales à la distribution certaine, la production totale d'entropie est toujours nulle, et rien ne distingue les deux expériences. La nouvelle symétrie englobe ainsi la réversibilité des états d'équilibre comme cas particulier puisque la production totale d'entropie est par définition une mesure de l'irréversibilité.

La Physique ayant à de nombreuses reprises progressé par l'étude des symétries, on comprend l'intérêt que suscitent encore à ce jour les relations de fluctuations dont les premières manifestations remontent au milieu des années 1990 avec les travaux de D.J. Evans et D.J. Searles [99] initialement motivés par l'étude de fluides sous cisaillement stationnaire ; à l'origine du domaine figure aussi le travail de G. Gallavotti et E.G.D. Cohen [12] sur les ensembles dynamiques. Ces formulations stationnaires relient la probabilité d'un flux typique d'entropie à la probabilité que le flux s'écoule dans la direction opposée à celle dictée par le seconde loi de la thermodynamique. Depuis ces travaux, la littérature sur les théorèmes de fluctuations est devenue extrêmement vaste [11, 13–15, 17]. Les travaux les plus récents ont pour but de de montrer la validité de ces relations dans des cadres plus généraux [18, 19, 62, 83, 100, 101] ou de les étendre à de nouvelles observables [16, 20, 102–105]. La récente revue [29] revient en détail sur les points les plus importants de ce domaine. Il existe ainsi plusieurs théorèmes de fluctuations vérifiés par différentes quantités physiques, même si celui obtenu pour la production totale d'entropie est central. Certains des théorèmes de fluctuations découlent en fait de

celui-ci lui donnant alors, dans différents contextes, des expressions particulières. L'égalité de Jarzynski [11] et sa version détaillée le théorème de Crooks [15] en sont de bons exemples. Ces théorèmes de fluctuations sont obtenus pour des transitions en temps finis commençant à partir d'états d'équilibre. L'égalité de Hatano et Sasa concerne quant à elle les transitions pour des systèmes initialement dans un état stationnaire hors de l'équilibre. Cette relation généralise la relation de Jarzynski à l'aide d'une observable très similaire au travail dissipé :

$$Y[c_.] = -\int_0^\tau \mathrm{d}t\, \dot{h}_t \partial_h \ln p_{st}(c_t, h_t). \tag{3.1}$$

Ici l'opposé du logarithme de la distribution stationnaire remplace l'opposé de la distribution d'équilibre dans la définition du travail dissipé. La relation de T. Hatano et S.I. Sasa s'écrit alors $\left\langle e^{-Y} \right\rangle = 1$. Dans ce chapitre, nous généralisons entre autres cette relation en remplaçant la distribution stationnaire par la distribution de référence π_t introduite au chapitre précédent. Une variante de ce résultat est en fait déjà apparue dans la Ref. [95] pour une fonctionnelle différente (cf. l'appendice C pour plus de détail) où ne figure pas la distribution π_t.

Les relations de fluctuations sont des contraintes fortes restreignant les distributions de probabilité des différentes contributions à la production totale d'entropie. Dans ce chapitre, nous montrons dans un premier temps qu'il existe une définition alternative à celle donnée au chapitre 1 de la production totale d'entropie, définition faisant intervenir un rapport de probabilités de chemin. Nous introduisons les différentes contributions apparaissant dans la production totale d'entropie, à savoir les contributions adiabatiques et non-adiabatiques associées à un état de référence non-stationnaire, et nous discutons dans quelles circonstances ces quantités vérifient un théorème de fluctuations détaillé. Ce travail généralise celui de la Ref. [60] où la distribution de référence était stationnaire. Nous discutons aussi les nombreuses formes possibles que peuvent prendre les théorèmes de fluctuations : forme détaillée, forme avec fonction génératrice, forme avec fonction de grande déviation. En fin de chapitre, nous présentons une preuve d'une relation de fluctuations (à temps fini) pour la chaleur qui a récemment été vérifiée expérimentalement.

1 Définition de la production d'entropie

Nous avons introduit au chapitre 1 une définition de la production d'entropie totale pour les processus de sauts et les processus de diffusion. La définition obtenue est équivalente à une autre définition utilisant les probabilités de chemin dans l'espace des configurations du système. Afin de présenter cette définition alternative le plus simplement possible, nous nous plaçons dans le contexte des systèmes déterministes et dans le cadre microcanonique. L'idée du raisonnement présenté dans ce paragraphe a pour origine une discussion avec J. Prost que je souhaite remercier en cela ainsi que pour l'aide qu'il a pu m'apporter pendant ma thèse.

Nous considérons un système isolé d'énergie U_0 initialement dans un état quelconque c_0 tel que $U(c_0, h_0) = U_0$ et donc inclus dans l'ensemble des états initiaux noté $\mathcal{C}(U_0)$ de cardinal $|\mathcal{C}(U_0)|$. Sans informations supplémentaires sur le système isolé, la probabilité que le système soit dans ce micro-état est $p_0(c_0) = 1/|\mathcal{C}(U_0)|$. Le système est alors soumis à $t = 0$ à une force extérieure suivant un protocole donné $[h_.]$ se terminant à $t = \tau$. L'évolution étant déterministe, la trajectoire suivie par le système initialement dans l'état c_0 est uniquement déterminée par la donnée de cet état initial. Nous avons donc la probabilité $p(c_0)$ qui est égale à $\mathcal{P}[c_.]$, la probabilité du chemin $[c_.]$. Notons que le système initialement isolé avait une énergie $U(c_0, h_0)$

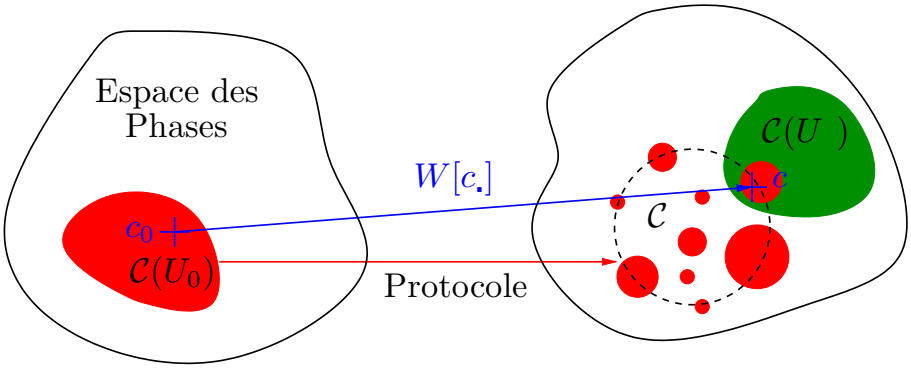


FIGURE 3.1 – Explication schématique de l'application d'un travail à un système initialement isolé. La configuration $c_0 \in \mathcal{C}(U_0)$ est l'état initial appartenant à l'espace des configurations d'énergie U_0. L'application d'un protocole engendre un travail $W[c_.]$ effectué sur le système et dépendant de la configuration c_0. Si cette configuration n'est pas connue, ce travail est aléatoire. L'espace des états finaux $\mathcal{C}_\tau$ est alors un espace comprenant des états d'énergies différentes. C'est pourquoi nous le représentons par un ensemble non connexe (en rouge). Parmi les états finaux figure l'état c_τ image de c_0 après l'évolution sur le temps τ avec le protocole. Cet état a pour énergie U_τ et appartient à l'ensemble (en vert) des états d'énergie U_τ. La production d'entropie résulte du fait que l'ensemble des états finaux possibles ne correspond pas à l'ensemble des états d'énergie U_τ, autrement dit on confond les états de l'ensemble rouge et ceux de l'ensemble vert.

et, sous l'action du travail extérieur, l'énergie du système au temps final est devenue $U(c_\tau, h_\tau) = U(c_0, h_0) + W[c_.]$. Ceci implique que l'espace des états finaux est fondamentalement différent de l'espace des états initiaux. Alors que tous les états de $\mathcal{C}(U_0)$ étaient de même énergie $U(c_0, h_0) = U_0$, l'ensemble des états finaux $\mathcal{C}_\tau$ n'ont pas tous la même énergie selon le travail qui a pu être fourni par le protocole. Le travail dépend en effet de la trajectoire suivie qui est différente pour chaque état initial c_0 comme énoncé plus haut (nous notons donc indifféremment le travail $W(c_0)$ ou $W[c_.]$). En revanche, le théorème de Liouville garantie la conservation du volume de l'espace des phases : $|\mathcal{C}(U_0)| = |\mathcal{C}_\tau|$ bien que $\mathcal{C}(U_0) \neq \mathcal{C}_\tau$. Les états initiaux étant équiprobables, il en va de même des états finaux de l'expérience. En vertu de cela, la production d'entropie dans le système est nulle à ce stade quelle que soit la réalisation de l'expérience comme cela est attendu pour un système avec une dynamique déterministe. Mais il est bien connu que la production d'entropie nécessite une étape de destruction d'information. Cette destruction peut résulter de la mise en contact avec un thermostat ou être le fruit de tout autre mécanisme plus ou moins complexe.

Le point de vue le plus simple pour définir la production d'entropie qui nous intéressera dans ce chapitre est le suivant : l'opérateur ayant réalisé l'expérience décrite plus haut ne garde trace pour une expérience future que de l'énergie du système à la fin d'une expérience donnée $U_\tau = U_0 + W[c_.]$. Si l'on ne connaît que cette énergie, on sait que le système isolé est dans un micro-état appartenant à l'espace des états $\mathcal{C}(U_\tau)$ regroupant l'ensemble des micro-états d'énergie U_τ. Bien sûr ce nouvel espace est tel que $\mathcal{C}(U_\tau) \neq \mathcal{C}_\tau$ mais l'opérateur ignore en

fait quel est l'espace des états $\mathcal{C}_\tau$. La probabilité de chaque micro-état est alors donnée par la distribution uniforme $p_\tau(c_\tau) = 1/|\mathcal{C}(U_\tau)|$. La production d'entropie associée à la destruction d'information engendrée par le changement de point de vue sur l'ensemble des états accessibles est, en unité de k_B, donnée par la différence d'entropie micro-canonique

$$\Delta S_{tot}[c_.] = \ln |\mathcal{C}(U_0 + W[c_.])| - \ln |\mathcal{C}(U_0)| = \ln \frac{p_0(c_0)}{p_\tau(c_\tau)}. \tag{3.2}$$

Cette expression est le résultat central de la référence [61] où la production totale d'entropie est en moyenne donnée par la distance de Kullback-Leibler [1] suivante

$$\langle \Delta S_{tot} \rangle = \sum_{c_0} \frac{1}{|\mathcal{C}(U(c_0, h_0))|} \ln \frac{1/|\mathcal{C}(U(c_0, h_0))|}{1/|\mathcal{C}(U(c_0, h_0) + W(c_0))|} = D(p_0||p_\tau) \tag{3.3}$$

où p_0 et p_τ sont appelés dans cette référence les distributions de probabilité "forward" et "backward". On voit ici qu'il n'y a pas besoin de définir une nouvelle expérience jumelle de la première pour donner une définition de la production d'entropie. On peut cependant le faire et considérer l'expérience conduite sur le même système isolé commençant cette fois avec une énergie U_τ et sur lequel on applique le protocole de la première expérience mais renversé dans le temps, protocole que nous notons $\bar{h}_t = h_{\tau - t}$ ou plus globalement $[\bar{h}_.]$. La condition initiale donnant l'état initial $\bar{c}_0$ de cette expérience renversée correspond à la distribution de probabilité que nous notons $\bar{p}_0(\bar{c}_0)$ et qui est en fait telle que $\bar{p}_0(\bar{c}_0) = p_\tau(c_\tau)$. Le système étant toujours déterministe, la trajectoire commençant en $\bar{c}_0 = c_\tau$ est unique et égale à $[\bar{c}_.] = (c_N, c_{N-1}, .., c_0; \tau - \tau_N, .., \tau - \tau_1)$, c'est-à-dire la trajectoire $[c_.] = (c_0, c_1, ..., c_N; \tau_1, .., \tau_N)$ renversée dans le temps, compte tenu de la réversibilité des équations du mouvement. Nous avons donc encore une fois la probabilité de l'état initial $\bar{p}_0(\bar{c}_0)$ qui est égale à la probabilité du chemin $[\bar{c}_.]$ lorsque l'on réalise l'expérience avec le protocole renversé, probabilité que nous notons $\bar{\mathcal{P}}[\bar{c}_.]$. Ainsi, nous pouvons écrire la production totale d'entropie sous la forme [106]

$$\Delta S_{tot}[c_.] = \ln \frac{\mathcal{P}[c_.]}{\bar{\mathcal{P}}[\bar{c}_.]}. \tag{3.4}$$

Il est manifeste sur cette expression que la production d'entropie quantifie la brisure de la symétrie par renversement du temps. Dans le cas précis que nous avons considéré, cette brisure n'intervient que lors du changement de point de vue sur le système. Si nous n'ignorions pas la procédure exactement utilisée pour préparer le système, nous pourrions conclure à une absence de production d'entropie. Remarquons enfin que dans le cas des processus stochastiques, l'information est détruite tout le long du processus. En effet, le système interagit à tout temps avec un réservoir ou une source de bruit. Par conséquent, la définition de l'Eq. 3.4 est celle qu'il faudra retenir dans ce contexte particulier. Dans la suite du chapitre, nous montrerons que cette définition est entièrement compatible avec les définitions de la production d'entropie données dans le chapitre 1 pour les processus de sauts et les processus de diffusion.

2 Généralités sur les relations de fluctuations

Le théorème de fluctuations a de multiples formulations. Il a d'abord été établi aux temps longs à l'aide des fonctions de grandes déviations pour des systèmes évoluant dans un NESS.

1. La distance de Kullback-Leibler entre les distributions p et q est notée $D(p||q) = \sum_c p(c) \ln(p(c)/q(c))$.

Puis il a été obtenu à temps fini (transient fluctuation theorem). Nous présentons ici les choses en ne suivant pas l'ordre historique. Nous évoquons d'abord les théorèmes de fluctuations à temps fini ("transient") puis nous retrouvons la formulation à temps long. Nous utiliserons ici les notations propres au processus de sauts purs mais les résultats rappelés ici sont transposables directement aux processus de diffusion en substituant $[c_.]$ par $[x_.]$ dans tous les calculs.

2.1 Théorème de fluctuations détaillé

Nous montrons dans cette section la structure générale d'un théorème de fluctuations détaillé. Un tel théorème s'obtient toujours pour des quantités physiques s'exprimant comme le logarithme d'une fraction de deux probabilités de chemins reliées l'une à l'autre par une involution, c'est-à-dire une opération redonnant l'identité lorsqu'on l'applique à deux reprises. Ceci est clairement formulé dans la Ref. [105] mais relativement peu explicite dans la littérature en général et c'est pourquoi nous avons discuté ce point dans la référence [46]. Le problème essentiel lorsque l'on veut démontrer une relation de fluctuations est donc de justifier que la transformation reliant les deux probabilités de chemin est bien une involution. Cette transformation implique souvent une modification de la dynamique (par exemple un renversement du protocole) choisie pour être involutive par définition. En revanche, les distributions de probabilité donnant les conditions initiales des deux probabilités de chemin ne peuvent pas en général être choisie arbitrairement. Nous verrons dans quels cas deux probabilités de chemins peuvent être ainsi reliées par une involution mais nous considérons ici ce fait pour acquis dans un premier temps. Nous considérons donc une observable de la forme

$$\Delta\mathcal{A}[c_.] = \ln \frac{\mathcal{P}[c_.]}{\tilde{\mathcal{P}}[c^*_.]}, \tag{3.5}$$

où le symbole $*$ représente une involution agissant sur les trajectoires et le symbole $(\sim)$ est une transformation agissant sur la dynamique d'un processus pour créer une nouvelle dynamique. Par exemple, pour que $\Delta\mathcal{A}[c_.]$ corresponde à la production totale d'entropie, il suffit donc de choisir pour $\sim$ le renversement du protocole et de prendre pour $*$ le renversement des trajectoires. Comme nous faisons ici l'*hypothèse* que l'opération $\sim$ est une involution, nous avons la propriété de symétrie suivante :

$$\Delta\tilde{\mathcal{A}}[c^*_.] = -\Delta\mathcal{A}[c_.]. \tag{3.6}$$

où nous avons posé $\Delta\tilde{\mathcal{A}}[c_.] = \ln \tilde{\mathcal{P}}[c_.]/\tilde{\tilde{\mathcal{P}}}[c^*_.]$. Alors, en suivant le raisonnement présenté dans la Ref. [102], nous avons

$$\begin{aligned} P(\Delta\mathcal{A}[c_.] = \Delta\mathcal{A}) &= \sum_{[c_.]} \delta(\Delta\mathcal{A} - \Delta\mathcal{A}[c_.])\mathcal{P}[c_.], \\ &= \exp(\Delta\mathcal{A}) \sum_{[c_.]} \delta(\Delta\mathcal{A} + \Delta\tilde{\mathcal{A}}[c^*_.])\tilde{\mathcal{P}}[c^*_.], \\ &= \exp(\Delta\mathcal{A})\, \tilde{P}(\Delta\tilde{\mathcal{A}}[c_.] = -\Delta\mathcal{A}), \end{aligned} \tag{3.7}$$

où la distribution donnant la probabilité pour $\Delta\tilde{\mathcal{A}}[c_.]$ d'être égale à $-\Delta\mathcal{A}$ dans l'expérience correspondant à la dynamique marquée avec un tilde est donnée par

$$\tilde{P}(\Delta\tilde{\mathcal{A}}[c_.] = -\Delta\mathcal{A}) = \sum_{[c_.]} \delta(\Delta\mathcal{A} + \Delta\tilde{\mathcal{A}}[c_.])\tilde{\mathcal{P}}[c_.]. \tag{3.8}$$

L'Eq. 3.7 est ce que l'on nomme une relation de fluctuations détaillée. Elle relie les distributions de probabilité de deux fonctionnelles différentes ($\Delta\mathcal{A}$ et $\Delta\tilde{\mathcal{A}}$) pourtant reliées dans le sens où elles représentent la même quantité physique dans deux expériences différentes. Ce pourrait être par exemple la production totale d'entropie d'une expérience avec un protocole donné et la production totale d'entropie dans l'expérience avec le protocole renversé temporellement. Dans la suite de ce chapitre, nous allons rencontrer plusieurs relations de fluctuations de cette forme pour différentes contributions de la production totale d'entropie.

Nous pouvons d'ores et déjà souligner que le caractère involutif de l'opération tilde ($\sim$) lorsqu'elle agit sur les probabilités de chemin est en fait très contraignant pour les distributions de probabilités des conditions initiales de ces chemins. En effet, la propriété $\tilde{\tilde{\mathcal{P}}} = \mathcal{P}$ implique deux choses : Premièrement cela implique que $\tilde{\tilde{\mathcal{P}}}[c_\cdot|c_0] = \mathcal{P}[c_\cdot|c_0]$ où $\mathcal{P}[c_\cdot|c_0]$ est notre notation pour la probabilité de chemin commençant avec certitude par la configuration c_0. Cette première propriété sera toujours vérifiée pour les opérations tildes ($\sim$) que nous choisissons dans cette thèse. Deuxièmement, nous avons pour les distributions de probabilité initiale $\tilde{\tilde{p}}_0(c) = p_0(c)$. Cette dernière condition est très contraignante pour le renversement du protocole. En effet, dans ce cas, cette condition sous-entend que partant de la distribution finale de la dynamique non modifiée (i.e. sans tilde) comme condition initiale pour la dynamique modifiée (i.e. avec tilde), et après une évolution sur un temps τ, la probabilité finale obtenue doit correspondre à la distribution de probabilité initiale de la dynamique non modifiée ; autrement dit nous devons avoir $\tilde{p}_\tau(c) = p_0(c)$. Cette dernière condition ne sera vérifiée pour le renversement du protocole que dans des cas très particuliers qu'il nous faudra discuter.

2.2 Fonctions génératrices et fonctions de grandes déviations

Fonctions génératrices et relations de fluctuations - On note génériquement $G_\tau^{\mathcal{A}}(\epsilon)$ la fonction génératrice de l'observable $\Delta\mathcal{A}[c_\cdot]$ après un laps de temps τ au cours duquel le système a évolué avec la dynamique non modifiée :

$$G_\tau^{\mathcal{A}}(\epsilon) = \sum_{[c_\cdot]} \exp\left(\epsilon\Delta\mathcal{A}[c_\cdot]\right)\mathcal{P}[c_\cdot]. \tag{3.9}$$

De même, on définit $\tilde{G}_\tau^{\tilde{\mathcal{A}}}(\epsilon)$ la fonction génératrice de $\Delta\tilde{\mathcal{A}}[c_\cdot]$ dans la dynamique modifiée avec l'opération tilde :

$$\tilde{G}_\tau^{\tilde{\mathcal{A}}}(\epsilon) = \sum_{[c_\cdot]} \exp\Big(\epsilon\Delta\tilde{\mathcal{A}}[c_\cdot]\Big)\tilde{\mathcal{P}}[c_\cdot]. \tag{3.10}$$

Alors la relation de fluctuations de l'Eq. 3.7 devient

$$\begin{aligned}\sum_{[c_\cdot]} \exp(\epsilon\Delta\mathcal{A}[c_\cdot])\mathcal{P}[c_\cdot] &= \sum_{[c_\cdot]} \exp(\epsilon\Delta\mathcal{A}[c_\cdot])\tilde{\mathcal{P}}[c_\cdot^*]\exp\left(\Delta\mathcal{A}[c_\cdot]\right), &(3.11)\\ &= \sum_{[c_\cdot]} \exp(-(1+\epsilon)\Delta\tilde{\mathcal{A}}[c_\cdot^*])\tilde{\mathcal{P}}[c_\cdot^*], &(3.12)\end{aligned}$$

ce qui donne l'égalité suivante pour les fonctions génératrices :

$$G_\tau^{\mathcal{A}}(\epsilon) = \tilde{G}_\tau^{\tilde{\mathcal{A}}}(-1-\epsilon). \tag{3.13}$$

Cette dernière égalité est un théorème de fluctuations exprimé à l'aide des fonctions génératrices.

Fonctions de grandes déviations et relations de fluctuations - A l'aide des fonctions de grandes déviations, on peut écrire une relation de fluctuations valable aux temps longs uniquement. On note la moyenne temporelle des grandeurs $\Delta\mathcal{A}[c_.]$ et $\Delta\tilde{\mathcal{A}}[c_.]$ de la façon suivante

$$a_t = \frac{1}{t}\Delta\mathcal{A}[c_.]_0^t \qquad \text{et} \qquad \tilde{a}_t = \frac{1}{t}\Delta\tilde{\mathcal{A}}[c_.]_0^t. \tag{3.14}$$

Alors, si il existe un état stationnaire, la production de la quantité $\Delta\mathcal{A}$ (resp. $\Delta\tilde{\mathcal{A}}$) par unité de temps est donnée par $a_\infty = \lim_{t\to\infty} a_t$ (resp. $\tilde{a}_\infty = \lim_{t\to\infty} \tilde{a}_t$). En négligeant la contribution provenant du régime transitoire, nous avons alors $\Delta\mathcal{A}[c_.]_0^t \simeq a_\infty t$. Nous pouvons alors noter $P(\mathcal{A}[c_.]_0^t = at)$ la probabilité que $\Delta\mathcal{A}[c_.]_0^t \simeq at$ avec a qui peut être différent de a_∞. Il va de soit que la probabilité de cet évènement doit décroître avec t d'autant plus vite que a est différent de a_∞ puisque aux temps longs $\Delta\mathcal{A}[c_.]_0^t$ doit tendre vers sa valeur typique $a_\infty t$. Cette décroissance est souvent exponentielle, et dans ce cas, la limite suivante existe :

$$\lim_{t\to\infty} \frac{1}{t} \ln P(\mathcal{A}[c_.]_0^t = at) = -I(a), \tag{3.15}$$

ce que l'on note alternativement

$$P(\mathcal{A}[c_.]_0^t = at) \asymp \exp\left[-tI(a)\right]. \tag{3.16}$$

Dans le cas où l'état stationnaire du système est unique, nous avons $I(a_\infty) = 0$, et a_∞ est le minimum global de la fonction de grande déviation $I(a)$. La probabilité d'avoir $\mathcal{A}[c_.]_0^t$ égale à $a_\infty t$ est donc asymptotiquement égale à 1. Notons que la fonction de grande déviation est toujours positive ou nulle de sorte que toutes les probabilités $P(\mathcal{A}[c_.]_0^t = at)$ tendent vers 0 avec $t \to \infty$ lorsque $a \neq a_\infty$. Bien sûr nous pouvons définir de façon similaire pour la dynamique tilde une probabilité et une fonction de grande déviation vérifiant :

$$\tilde{P}(\tilde{\mathcal{A}}[c_.]_0^t = at) \asymp \exp\left[-t\tilde{I}(a)\right]. \tag{3.17}$$

En faisant le changement de variable $\Delta\mathcal{A} = at$ dans la relation de fluctuations de l'Eq. 3.7, nous voyons en utilisant les Eqs. 3.16 et 3.17 que

$$\exp\left[-tI(a)\right] \;=\; \exp\left[at - t\tilde{I}(-a)\right]. \tag{3.18}$$

On obtient alors un théorème de fluctuations aux temps longs s'exprimant à l'aide des fonctions de grandes déviation par

$$\tilde{I}(-a) - I(a) = a. \tag{3.19}$$

Lien entre fonction génératrice et fonction de grande déviation - Nous pouvons relier la fonction de grande déviation et la fonction génératrice définies aux paragraphes précédents. En effet, la fonction génératrice peut s'écrire :

$$G_\tau^{\mathcal{A}}(\epsilon) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}(\Delta\mathcal{A})\, e^{\epsilon\Delta\mathcal{A}} P(\Delta\mathcal{A}[c_.]_0^t = \Delta\mathcal{A}) \tag{3.20}$$

On fait le changement de variable $\Delta\mathcal{A} = at$

$$G_\tau^{\mathcal{A}}(\epsilon) \;=\; \int_{-\infty}^{\infty} t\mathrm{d}a\, e^{\epsilon at} P(\Delta\mathcal{A}[c_.]_0^t = at), \tag{3.21}$$

$$\;=\; \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}a\, e^{[\epsilon a - I(a)]t}, \tag{3.22}$$

où nous avons utilisé l'Eq. 3.15 pour obtenir la seconde ligne puisque

$$\lim_{t\to\infty}\frac{1}{t}\ln\left[tP(\mathcal{A}[c_.]_0^t=at)\right]=-I(a). \tag{3.23}$$

À l'aide de la méthode du col, nous pouvons donner la contribution dominante de l'intégrale figurant dans l'Eq. 3.22 et obtenir finalement

$$G_\tau^{\mathcal{A}}(\epsilon)=\max_a\left[\epsilon a-I(a)\right], \tag{3.24}$$

ce qui nous indique que la fonction génératrice et la fonction de grande déviation sont reliées par la transformation de Legendre [107].

2.3 Observables gaussiennes vérifiant un théorème de fluctuations

Nous remarquons que si les deux quantités $\Delta\mathcal{A}$ et $\Delta\tilde{\mathcal{A}}$ sont toutes deux des variables aléatoires gaussiennes qui vérifient la relation de fluctuations de l'Eq. 3.7, alors leurs variances sont données par le double de leurs valeurs moyennes. En effet, nous avons dans ce cas leurs distributions de probabilité qui sont données par :

$$P(\Delta\mathcal{A}[c_.]=\Delta\mathcal{A}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2_{\Delta\mathcal{A}}}}\exp\left[-\frac{\left(\Delta\mathcal{A}-\langle\Delta\mathcal{A}\rangle\right)^2}{2\sigma^2_{\Delta\mathcal{A}}}\right], \tag{3.25}$$

$$\tilde{P}(\Delta\tilde{\mathcal{A}}[c_.]=-\Delta\mathcal{A}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\tilde{\sigma}^2_{\Delta\mathcal{A}}}}\exp\left[-\frac{\left(\Delta\mathcal{A}+\left\langle\Delta\tilde{\mathcal{A}}\right\rangle\right)^2}{2\tilde{\sigma}^2_{\Delta\mathcal{A}}}\right]. \tag{3.26}$$

En prenant le logarithme du rapport de ces deux quantités et en soustrayant $\Delta\mathcal{A}$, nous obtenons une quantité qui doit être nulle quel que soit $\Delta\mathcal{A}$:

$$0 = \ln\frac{P(\Delta\mathcal{A}[c_.]=\Delta\mathcal{A})}{\tilde{P}(\Delta\tilde{\mathcal{A}}[c_.]=-\Delta\mathcal{A})}-\Delta\mathcal{A}, \qquad \text{ce qui est équivalent à} \tag{3.27}$$

$$0 = \Delta\mathcal{A}^2\left(\frac{1}{2\sigma^2_{\Delta\tilde{\mathcal{A}}}}-\frac{1}{2\sigma^2_{\Delta\mathcal{A}}}\right)+\Delta\mathcal{A}\left(\frac{\left\langle\Delta\tilde{\mathcal{A}}\right\rangle}{\sigma^2_{\Delta\tilde{\mathcal{A}}}}+\frac{\langle\Delta\mathcal{A}\rangle}{\sigma^2_{\Delta\mathcal{A}}}-1\right)+\frac{\left\langle\Delta\tilde{\mathcal{A}}\right\rangle^2}{2\sigma^2_{\Delta\tilde{\mathcal{A}}}}-\frac{\langle\Delta\mathcal{A}\rangle^2}{2\sigma^2_{\Delta\mathcal{A}}}+\ln\frac{\sigma_{\Delta\tilde{\mathcal{A}}}}{\sigma_{\Delta\mathcal{A}}}$$

Ceci implique que les variables aléatoires $\Delta\mathcal{A}$ et $\Delta\tilde{\mathcal{A}}$ ont en fait les mêmes distributions de probabilité puisque cette équation impose $\sigma^2_{\Delta\mathcal{A}}=\sigma^2_{\Delta\tilde{\mathcal{A}}}$ et $\langle\Delta\mathcal{A}\rangle=\langle\Delta\tilde{\mathcal{A}}\rangle$. Dans ce cas nous avons alors

$$\sigma^2_{\Delta\mathcal{A}} \equiv \left\langle\Delta\mathcal{A}^2\right\rangle-\langle\Delta\mathcal{A}\rangle^2=2\langle\Delta\mathcal{A}\rangle. \tag{3.28}$$

Nous verrons que ceci peut survenir dans le cas où l'opération tilde est le renversement du protocole. En effet pour une telle transformation, si le protocole est symétrique par renversement du temps alors l'opération tilde devient l'identité et les deux observables $\Delta\tilde{\mathcal{A}}$ et $\Delta\mathcal{A}$ sont les mêmes. Notons que cette relation entre moyenne et variance manifestant une relation de fluctuations est particulière au cas des variables aléatoires gaussiennes. Il n'est évidemment pas nécessaire d'avoir des variables aléatoires gaussiennes pour avoir une relation de fluctuations mais il est en revanche très simple de vérifier cette symétrie lorsqu'elle le sont en utilisant l'Eq. 3.28.

3 Processus de sauts

Nous avons vu dans le cas général qu'une quantité s'exprimant comme le logarithme d'un rapport de deux probabilités de chemins reliées l'une à l'autre par une involution vérifiait un théorème de fluctuations détaillé. Il nous faut à présent comprendre concrètement ce que représente de telles quantités et si on peut leur donner une interprétation physique. Nous commençons par présenter ceci dans le cadre des processus de sauts et nous poursuivrons cette entreprise au cas des processus de diffusion en fin de ce chapitre. Nous utilisons le même contexte qu'au chapitre 2 incluant : une dynamique de référence non-stationnaire, un protocole additionnel h_t quelconque et la présence éventuelle de plusieurs thermostats désignés par la lettre ν. Nous renvoyons le lecteur aux paragraphes 2.1, 2.2 et 2.3 pour plus de précisions sur la situation considérée dans le cadre des processus de sauts.

Le but de cette partie est de définir les différentes contributions à la production totale d'entropie dans le cadre de transitions entre états non-stationnaire correspondant à la distribution de référence π_t et d'étudier les relations de fluctuations associées. Nous verrons en chemin que de la définition de la production d'entropie donnée à l'Eq. 3.4 pour les processus de sauts est compatible avec la définition du chapitre 1. Nous construirons différentes dynamiques qui nous seront utiles pour définir les nouvelles observables s'exprimant comme le logarithme de deux distributions de probabilité. Nous verrons que ces observables correspondent à différentes contributions de la production d'entropie comme on peut s'y attendre vu la discussion du paragraphe 1.

3.1 Probabilités de chemin et fonctionnelle d'action

Dans ce paragraphe, nous exprimons la fonctionnelle d'action $\Delta\mathcal{A}[c_.]$ de l'Eq. 3.5 sans préciser davantage quelle est la dynamique modifiée à l'aide de l'opération tilde ($\sim$). Pour ce faire nous devons tout d'abord exprimer la probabilité d'un chemin dans la dynamique non modifiée, dite dynamique directe, et celle dans la dynamique modifiée.

Nous rappelons que nous notons les trajectoires par $[c_.] = (c_0, c_1, ..., c_N; t_1, .., t_N)$ où les c_i les états visités par le système et où les t_i sont les temps des sauts allant de c_{i-1} à c_i. L'intervalle de temps sous-entendu d'une trajectoire est $[0..\tau]$ lorsqu'aucune précision n'est apportée, autrement nous notons $[c_.]_0^t$ une trajectoire entre les temps 0 et t. La probabilité $\mathcal{P}[c_.]$ d'observer la trajectoire $[c_.]$ est la probabilité de chemin suivante

$$\mathcal{P}[c_.] = p_0(c_0) \left[\prod_{j=1}^{N} \exp\left(- \int_{t_{j-1}}^{t_j} \mathrm{d}\tau \lambda_\tau^{h_\tau}(c_{j-1}) \right) w_{t_j}^{h_{t_j}}(c_{j-1}, c_j; \nu_j) \right] \exp\left(- \int_{t_N}^{\tau} \mathrm{d}\tau \lambda_\tau^{h_\tau}(c_N) \right), \tag{3.29}$$

où $\lambda_\tau^{h_\tau}(c') = \sum_{c \neq c'} \sum_\nu w_\tau^{h_\tau}(c', c; \nu)$ représente le taux d'échappement de l'état c', et $p_0(c_0) = p_0(c_0, h_0)$ la distribution de probabilité de la condition initiale. Nous notons $[\bar{c}_.] = (c_N, c_{N-1}, .., c_0; \tau - t_N, .., \tau - t_1)$ la trajectoire obtenue par renversement dans le temps de la trajectoire $[c_.]$. Remarquons que pour le type des transitions, c'est-à-dire avec quel réservoir a lieu l'échange d'énergie engendré par chaque saut, nous avions le mécanisme ν_i impliqué lors de la transition de c_{i-1} vers c_i. Pour la dynamique renversée nous aurons le mécanisme $\bar{\nu}_i = \nu_{N-i+1}$ qui sera responsable de la transition entre $\bar{c}_{i-1} = c_{N-i+1}$ et $\bar{c}_i = c_{N-i}$. Afin de pouvoir considérer des probabilités de trajectoires directes et renversées simultanément, nous notons $[c_.^*] = (c_0^*, c_1^*, .., c_N^*; t_1^*, .., t_N^*)$ une trajectoire modifiée par l'involution $*$ qui peut être d'une part l'identité ($[c_.^*] = [c_.]$) ou d'autre

part le renversement des trajectoires ($[c^*_\cdot] = [\bar{c}_\cdot]$). En d'autres termes, nous avons

$$c_i^* = \begin{cases} c_i & \text{si } * \text{ est l'identité,} \\ c_{N-i} & \text{si } * \text{ est le renversement des trajectoires,} \end{cases} \tag{3.30}$$

$$t_i^* = \begin{cases} t_i & \text{si } * \text{ est l'identité,} \\ \tau - t_{N-i+1} & \text{si } * \text{ est le renversement des trajectoires,} \end{cases} \tag{3.31}$$

$$\nu_i^* = \begin{cases} \nu_i & \text{si } * \text{ est l'identité,} \\ \nu_{N-i+1} & \text{si } * \text{ est le renversement des trajectoires,} \end{cases} \tag{3.32}$$

avec la convention où t_0^* et t_{N+1}^* sont respectivement 0 et τ quand $*$ est l'identité et respectivement τ et 0 quand $*$ est le renversement des trajectoires. Nous définissons la dynamique modifiée à l'aide de nouveaux taux de sauts que nous notons $\tilde{w}_t^{h_t}(c, c')$ pour une transition de l'état c à l'état c' quand le système évolue avec la dynamique tilde ($\sim$). Ces taux de sauts sont reliés à la dynamique directe par l'opération notée génériquement tilde ($\sim$) agissant sur les taux de sauts $w_t^{h_t}(c, c')$. Notons aussi que l'on choisit pour condition initiale de la dynamique modifiée la distribution de probabilité $\tilde{p}_0$ en lieu et place de p_0. Alors, en substituant dans l'Eq. 3.29 la condition initiale $\tilde{p}_0$ à la place de p_0, la trajectoire $[c^*_\cdot]$ en remplacement de $[c_\cdot]$ et les taux de sauts $\tilde{w}$ au lieu des taux w, on obtient directement la probabilité de chemin transformée suivante :

$$\tilde{\mathcal{P}}[c^*_\cdot] = \tilde{p}_0(c_0^*) \left[\prod_{j=1}^{N} \exp\left(- \int_{t_{j-1}^*}^{t_j^*} \mathrm{d}\tau \tilde{\lambda}_\tau^{h_\tau}(c_{j-1}^*) \right) \tilde{w}_{t_j^*}^{h_{t_j^*}}(c_{j-1}^*, c_j^*; \nu_j^*) \right] \exp\left(- \int_{t_N^*}^{t_{N+1}^*} \mathrm{d}\tau \tilde{\lambda}_\tau^{h_\tau}(c_N^*) \right), \tag{3.33}$$

où $\tilde{\lambda}_\tau^{h_\tau}(c') = \sum_{c \neq c'} \sum_\nu \tilde{w}_\tau^{h_\tau}(c', c; \nu)$ représente le taux d'échappement de l'état c' lorsque le système évolue avec la dynamique modifiée via l'opération tilde. De ceci, on conclut que la fonctionnelle $\Delta\mathcal{A}[c_\cdot]$ peut être écrite

$$\Delta\mathcal{A}[c_\cdot] = \ln \frac{p_0(c_0)}{\tilde{p}_0(c_0^*)} - \int_0^\tau dt [\lambda_t^{h_t}(c_t) - \overset{\sim}{\overset{*}{\lambda}}{}_t^{h_t}(c_t)] + \sum_{j=1}^{N} \ln \frac{w_{t_j}^{h_{t_j}}(c_{j-1}, c_j; \nu_j)}{\tilde{w}_{t_j^*}^{h_{t_j^*}}(c_{j-1}^*, c_j^*; \nu_j^*)}, \tag{3.34}$$

avec $c_t = c_j$ si $t \in [t_j, t_{j+1}[$ et $\overset{*}{\lambda}_t^{h_t} = \lambda_{\tau-t}^{h_{\tau-t}}$ (resp. $\overset{*}{\lambda}_t^{h_t} = \lambda_t^{h_t}$) si l' involution $*$ est le renversement des trajectoires (resp. si $*$ est l'identité). Nous voyons que $\Delta\mathcal{A}[c_\cdot]$ possède trois contributions différentes, la première est un terme de bord ne dépendant que des configurations initiales des deux dynamiques. Les autres termes dépendent de l'ensemble de la trajectoire. Le deuxième terme est relié à la notion de trafic [76] que nous avons évoqué pour la première fois au paragraphe 2.6.3 et qui représente l'intégrale du taux d'échappement $\lambda_t^{h_t}$ évalué dans la configuration c_t du système au temps t. Ainsi, le second terme de l'Eq. 3.34 prend la forme d'une différence de trafic entre la dynamique direct et la dynamique modifiée.

3.2 Les différentes dynamiques

Dans la suite, nous allons considérer plusieurs types de transformation en lieu et place de l'opération que nous notions généralement tilde ($\sim$). Nous introduisons d'abord la dynamique avec le protocole renversé, notée avec une barre ($-$), correspondant au renversement de l'ensemble des protocoles (protocole sous-jacent h_t^0 et protocole additionnel h_t). Puis nous définissons la dynamique duale, notée avec un chapeau ($\wedge$), correspondant à un renversement

particulier du courant de probabilité de la dynamique directe. Dans le cas stationnaire, cette transformation duale conduit à la dynamique ayant exactement le même courant stationnaire de probabilité que celui de la dynamique directe mais avec le signe opposé. Enfin nous combinons ces deux transformations pour obtenir la dynamique duale et renversée notée avec un chapeau et une barre ($\overline{\wedge}$). Il est utile de noter dès à présent que pour chacune des dynamiques mentionnées ici, nous aurons besoin des mêmes objets à savoir :

- Le générateur de l'évolution $\tilde{L}_t^{h_t}(c,c') = \tilde{w}_t^{h_t}(c,c') - \delta(c,c')\tilde{\lambda}_t^{h_t}(c)$ apparaissant dans l'équation maîtresse associée à la dynamique modifiée par l'opération tilde.

- Les trois solutions des différentes équations maîtresses
  - $\tilde{\rho}_t(c)$ pour l'évolution non-perturbée générée par $\tilde{L}_t(c,c')$
  - $\tilde{\pi}_t(c,h)$ pour l'évolution générée par $\tilde{L}_t^h(c,c')$
  - $\tilde{p}_t(c)$ pour l'évolution générée par $\tilde{L}_t^{h_t}(c,c')$

- Les trois courants de probabilité respectivement dans la dynamique non-perturbée, perturbée par une constante, et perturbée par le protocole variable
  - $\tilde{\mathcal{J}}_t^0(c,c';\nu) = \tilde{\rho}_t(c)\tilde{w}_t(c,c';\nu) - \tilde{\rho}_t(c')\tilde{w}_t(c',c;\nu)$
  - $\tilde{\mathcal{J}}_t^h(c,c';\nu) = \tilde{\pi}_t(c,h)\tilde{w}_t^h(c,c';\nu) - \tilde{\pi}_t(c',h)\tilde{w}_t^h(c',c;\nu)$
  - $\tilde{J}_t(c,c';\nu) = \tilde{p}_t(c)\tilde{w}_t^{h_t}(c,c';\nu) - \tilde{p}_t(c')\tilde{w}_t^{h_t}(c',c;\nu)$

- Les probabilités de chemin $\tilde{\mathcal{P}}[c_\cdot]$ donnant la probabilité pour le chemin $[c_\cdot]$ d'être généré avec la dynamique tilde.

Lorsque nous voudrons parler d'un de ces objets pour l'une quelconque des dynamiques introduites dans les paragraphes suivant, nous remplacerons le tilde se trouvant au dessus de la lettre correspondant à l'objet donné (générateur, probabilité ou courant) par le symbole associé à la dynamique ($-$, $\wedge$ ou $\overline{\wedge}$). L'absence de symbole renvoie bien sûr à l'opération identité et donc à la dynamique directe (i.e. non modifiée).

Notons ici une propriété de la distribution initiale de la dynamique perturbée par un protocole constant : nous avons toujours $\tilde{\pi}_0(c,h_0) = \tilde{p}_0(c)$ que tilde soit l'identité, le renversement du protocole, la dualité ou la combinaison des deux.

3.2.1 Dynamique avec renversement du protocole

Dans le contexte des systèmes arbitrairement hors de l'équilibre que nous considérons ici, nous avons jusqu'à présent manipulé le système uniquement via le protocole additionnel h_t. Les autres mécanismes, et notamment le protocole sous-jacent h_t^0 rendant le système de référence non-stationnaire, étaient inconnus. Nous devons supposer ici la possibilité de renverser l'ensemble des protocoles vu par le système pour définir correctement la dynamique renversée. Il est vrai qu'en pratique cela n'est possible que si l'on dispose d'un contrôle total sur le système. Dans tous les cas, on peut toujours considérer la possibilité théorique d'un tel renversement malgré les difficultés pratiques, considération théorique que nous envisageons dans le but de définir clairement la notion d'irréversibilité. Ainsi, les taux de la dynamique avec renversement

du protocole sont notés

$$\bar{w}_t^{h_t}(c,c') = w_{\tau-t}^{h_{\tau-t}}(c,c'). \tag{3.35}$$

La condition initiale que nous choisissons pour la dynamique avec renversement du protocole, dite aussi dynamique renversée, est la distribution de probabilité p_τ correspondant à la solution au temps final de l'évolution de l'équation maîtresse pour la dynamique directe. Nous avons donc par définition $\bar{p}_0 = p_\tau$. Notons que la transformation correspondant au renversement du protocole est toujours une involution pour les taux de sauts, puisque $\bar{\bar{w}}_t^{h_t} = w_t^{h_t}$, mais ce n'est pas le cas pour les conditions initiales et par conséquent pour les probabilités de chemin. En effet, nous avons $\bar{\bar{p}}_0 = p_0$ uniquement si la solution au temps final τ de l'équation maîtresse pour la dynamique avec protocole renversé $\bar{p}_\tau$ est la distribution de probabilité p_0. Ceci survient par exemple si l'on choisit un protocole complet $h_t^0 + h_t$ étant à son début constant pendant un temps plus long que le temps de relaxation du système vers la distribution stationnaire. Ainsi, lors de l'expérience avec le protocole complet renversé $h_{\tau-t}^0 + h_{\tau-t}$, le système aura le temps de relaxer vers son régime stationnaire (resp. périodique forcé) avant d'atteindre le temps final τ de l'évolution. Dans ces conditions, le renversement du protocole complet sera une involution pour les probabilités de chemin et nous aurons $\bar{\bar{\mathcal{P}}}[c_\cdot] = \mathcal{P}[c_\cdot]$.

3.2.2 Dynamique duale

La dynamique duale correspond à la dynamique ayant le courant de probabilité suivant au temps t [15, 16, 102, 108] :

$$\hat{\mathcal{J}}_t^{h_t}(c,c') = -\bar{\mathcal{J}}_{\tau-t}^{h_{\tau-t}}(c,c'). \tag{3.36}$$

Nous appelons $\tilde{\mathcal{J}}_t^{h_t}(c,c')$ le courant de probabilité accompagnant de la dynamique tilde car c'est le courant construit avec la distribution de probabilité accompagnante $\tilde{\pi}_t(c,h_t)$ de cette dynamique. La dynamique duale a donc au temps t un courant de probabilité accompagnant opposé au courant de probabilité accompagnant de la dynamique avec protocole renversé au temps $\tau - t$. En fait, la définition de la dynamique duale pour un système en contact avec plusieurs réservoirs doit être plus précise que cela puisque nous devons définir un taux de sauts pour chaque mécanisme ν pouvant introduire une transition. Pour ce faire, nous garantissons que l'Eq. 3.36 sera vérifiée en imposant la même symétrie pour chacun des courants reliés à chaque mécanisme, c'est-à-dire que nous avons quel que soit ν :

$$\hat{\mathcal{J}}_t^{h_t}(c,c';\nu) = -\bar{\mathcal{J}}_{\tau-t}^{h_{\tau-t}}(c,c';\nu). \tag{3.37}$$

La condition initiale choisie pour la dynamique duale est la distribution initiale de la dynamique directe, i.e. $\hat{p}_0 = p_0$. Remarquons que, contrairement au renversement du protocole, la dualité ($\wedge$) est toujours une involution pour les probabilité de chemin. En effet, tout d'abord nous voyons directement sur l'Eq. 3.36 que $\hat{\hat{\mathcal{J}}}_t^{h_t} = \mathcal{J}_t^{h_t}$. Ensuite, concernant les distributions initiales, nous avons $\hat{p}_0 = p_0$ qui implique $\hat{\hat{p}}_0 = \hat{p}_0 = p_0$. Nous aurons donc toujours pour les probabilités de chemin $\hat{\hat{\mathcal{P}}}[c_\cdot] = \mathcal{P}[c_\cdot]$. La dualité peut s'exprimer plus simplement à l'aide d'une transformation sur les taux de sauts de la dynamique comme c'était le cas pour le renversement du protocole. Pour ce faire, nous devons d'abord remarquer la relation suivante

$$\hat{\pi}_t(c,h_t) = \bar{\pi}_{\tau-t}(c,h_{\tau-t}). \tag{3.38}$$

Cette relation peut s'obtenir de la façon suivante :

$$(\partial_t \hat{\pi}_t)(c', h_t) = \sum_c \hat{\mathcal{J}}_t^{h_t}(c, c') = -\sum_c \bar{\mathcal{J}}_{\tau-t}^{h_{\tau-t}}(c, c') = -\left(\partial_{(\tau-t)} \bar{\pi}_{\tau-t}\right)(c', h_{\tau-t}) = \left(\partial_t \bar{\pi}_{\tau-t}\right)(c', h_{\tau-t}) \tag{3.39}$$

Les deux probabilités vérifient donc la même équation différentielle. De surcroît, elles ont la même condition initiale puisque, si le renversement du protocole est une involution pour les probabilités de chemin, nous avons $\bar{\bar{\pi}}_0 = \pi_0$ et donc parallèlement $\bar{\pi}_\tau = \hat{\pi}_0$. En effet, nous avons choisi plus haut $\bar{\pi}_0 = \pi_\tau$ et $\hat{\pi}_0 = \pi_0$. Alors nous pouvons à présent utiliser la définition de la dualité de l'Eq. 3.37 et la propriété de l'Eq. 3.38 pour obtenir

$$\begin{aligned} \hat{\pi}_t(c, h_t)\hat{w}_t^{h_t}(c, c'; \nu) - \hat{\pi}_t(c', h_t)\hat{w}_t^{h_t}(c', c; \nu) &= -\left(\hat{\pi}_t(c, h_t)\bar{w}_{\tau-t}^{h_{\tau-t}}(c, c'; \nu) - \hat{\pi}_t(c', h_t)\bar{w}_{\tau-t}^{h_{\tau-t}}(c', c; \nu)\right), \\ &= \hat{\pi}_t(c', h_t)w_t^{h_t}(c', c; \nu) - \hat{\pi}_t(c, h_t)w_t^{h_t}(c, c'; \nu). \end{aligned} \tag{3.40}$$

La manière la plus simple d'avoir des taux qui vérifient cette relation est d'écrire que

$$\hat{w}_t^{h_t}(c, c'; \nu) = \frac{w_t^{h_t}(c', c; \nu)\hat{\pi}_t(c', h_t)}{\hat{\pi}_t(c, h_t)}. \tag{3.41}$$

Nous avons donc une expression des taux de sauts de la dynamique duale en termes de la distribution accompagnante de cette dynamique. Nous pouvons utiliser dans une dernière étape la propriété d'involution de la dualité qui doit être vérifier également par les taux de sauts, i.e. $\hat{\hat{w}}_t^{h_t}(c, c'; \nu) = w_t^{h_t}(c, c'; \nu)$, pour écrire

$$\hat{w}_t^{h_t}(c', c; \nu) = \frac{w_t^{h_t}(c, c'; \nu)\pi_t(c, h_t)}{\pi_t(c', h_t)}. \tag{3.42}$$

Cette écriture des taux ne fait plus appel qu'à des quantités définies pour la dynamique directe et fournit donc une définition satisfaisante pour générer la dynamique duale. En sommant sur tous les réservoirs ν nous obtenons les taux de sauts duaux $\hat{w}_t^{h_t}(c', c)$ donnant la probabilité de saut par unité de temps quel que soit le mécanisme engendrant la transition. On note qu'en utilisant la définition des taux de sauts duaux, il n'est absolument pas trivial de voir que la dualité est une involution. Remarquons enfin que la dynamique duale reste markovienne et qu'elle conserve la norme de la distribution de probabilité.

3.2.3 Dynamique duale avec renversement du protocole

Pour créer la dynamique duale, nous sommes partis de la dynamique directe et nous avons introduit un certain renversement du courant accompagnant de probabilité. De la même manière, nous pouvons partir de la dynamique avec protocole renversé et renverser les courants de telle sorte que

$$\hat{\bar{\mathcal{J}}}_t^{h_t}(c, c'; \nu) = -\mathcal{J}_{\tau-t}^{h_{\tau-t}}(c, c'; \nu). \tag{3.43}$$

Notons que le renversement du protocole $(-)$ et la transformation duale $(\wedge)$ sont des opérations qui commutent. Les taux de sauts de la dynamique duale et renversée sont donnés par

$$\hat{\bar{w}}_t^{h_t}(c, c'; \nu) = \frac{w_{\tau-t}^{h_{\tau-t}}(c', c; \nu)\pi_{\tau-t}(c', h_{\tau-t})}{\pi_{\tau-t}(c, h_{\tau-t})}, \tag{3.44}$$

où nous avons appliqué le renversement du protocole à l'Eq. 3.41 en sachant que $\hat{\bar{\pi}}_t(c, h_t) = \pi_{\tau-t}(c, h_{\tau-t})$. Notons que nous pouvons appliquer cette transformation à l'Eq. 3.42. Ceci nous donne la relation suivante entre les distributions $\bar{\pi}_t$ et $\pi_{\tau-t}$:

$$\frac{\pi_{\tau-t}(c', h_{\tau-t})}{\pi_{\tau-t}(c, h_{\tau-t})} = \frac{\bar{\pi}_t(c', h_t)}{\bar{\pi}_t(c, h_t)}. \tag{3.45}$$

En aucun cas il ne faudra pourtant conclure que les numérateurs et les dénominateurs sont séparément égaux. Il n'en est rien et ces deux probabilités, $\pi_{\tau-t}(c, h_{\tau-t})$ et $\bar{\pi}_t(c, h_t)$, sont solutions de deux équations maîtresses différentes. Enfin, nous choisissons comme condition initiale de la dynamique duale et renversée la distribution de probabilité $\hat{\bar{p}}_0 = p_\tau$ qui est compatible avec les choix de conditions initiales introduits pour la dynamique duale et la dynamique renversée.

Condition initiale	Dynamique
$p_0(c) = \pi_0(c, h_0)$	directe
$\bar{p}_0(c) = p_\tau(c) = \bar{\pi}_0(c, h_0)$	renversée $(-)$
$\hat{p}_0(c) = p_0(c) = \hat{\pi}_0(c, h_0)$	duale $(\wedge)$
$\hat{\bar{p}}_0(c) = p_\tau(c) = \hat{\bar{\pi}}_0(c, h_0)$	duale et renversée $(\overline{\wedge})$

TABLE 3.1 – Liste des conditions initiales pour les différentes dynamiques lorsque toute les transformations sont des involutions.

3.3 Production totale d'entropie et théorème de fluctuations détaillé

Un système suit une transformation irréversible lorsque le chemin de la dynamique directe suivi par le système dans l'espace des configurations et le chemin renversé temporellement généré par la dynamique renversée ne sont plus équiprobables. Réciproquement, si l'évolution est réversible, ces chemins doivent être équiprobables et la production totale d'entropie nulle. De plus, la production totale d'entropie doit être en moyenne positive ou nulle pour respecter le second principe. Toutes ces propriétés sont vérifiées par la définition de la production totale d'entropie donnée à l'Eq. 3.4 au début de ce chapitre. En effet, la distance de Kullback-Leibler entre deux distributions de probabilité est toujours positive et sera nulle en cas d'équiprobabilité des deux distributions. Notons que dans le cas où *tous* les protocoles appliqués sur le système sont constants, nous avons $\bar{\mathcal{P}} = \mathcal{P}$, et la production totale d'entropie ne dépendra que de la dynamique directe uniquement et plus de la dynamique renversée. Dans ces circonstances, si la probabilité du chemin $[c_.]$ et de son chemin renversé $[\bar{c}_.]$ sont identiques quel que soit le chemin, le système est à l'équilibre et non pas dans un NESS. Nous appelons renversement total la combinaison du renversement des trajectoires et du protocole. Nous comparons donc pour définir la production d'entropie des probabilités de chemin correspondant à l'évolution directe et renversée totalement. Il faut remarquer également que dans le cas de l'équilibre, la production d'entropie est *exactement* nulle de façon déterministe. En revanche, lorsque le système évolue sous une dynamique à priori irréversible, certains évènements peuvent malgré tout engendrer une destruction d'entropie. En effet, sur un système de petite taille, il se peut très bien qu'une trajectoire directe peu probable soit choisie par le système, comme par exemple lorsqu'une particule remonte un potentiel sous l'effet de fluctuations thermiques. Dans de telles circonstances, la trajectoire renversée sera très sûrement beaucoup plus probable dans l'expérience avec protocole renversé et la production d'entropie sera négative, c'est-à-dire qu'elle sera en fait une destruction d'entropie.

A l'aide de l'Eq.3.34, nous pouvons écrire la production d'entropie pour un processus de sauts purs en choisissant l'opération tilde ($\sim$) comme étant le renversement du protocole ($-$) et l'opération étoile ($*$) comme étant le renversement des trajectoires ($-$). Dans ce cas, nous avons

$$\begin{aligned}\Delta S_{tot}[c_.] &= \ln\frac{p_0(c_0)}{\bar{p}_0(\bar{c}_0)} - \int_0^\tau dt[\lambda_t^{h_t}(c_t) - \bar{\bar{\lambda}}_t^{h_t}(c_t)] + \sum_{j=1}^N \ln\frac{w_{t_j}^{h_{t_j}}(c_{j-1},c_j;\nu_j)}{\bar{w}_{\tau-t_{N-j+1}}^{h_{\tau-t_{N-j+1}}}(c_{N-j+1},c_{N-j};\nu_{N-j+1})},\\ &= \ln\frac{p_0(c_0)}{\bar{p}_0(\bar{c}_0)} + \sum_{j=1}^N \ln w_{t_j}^{h_{t_j}}(c_{j-1},c_j;\nu_j) - \sum_{j=1}^N \ln w_{t_{N-j+1}}^{h_{t_{N-j+1}}}(c_{N-j+1},c_{N-j};\nu_{N-j+1})\end{aligned}$$

où nous avons utilisé l'Eq. 3.35 et pris en compte le fait que la variation de trafic était nulle entre la dynamique directe et la dynamique renversée. A l'aide du changement de variable $i = N - j + 1$ dans la dernière somme de l'équation précédente, nous obtenons l'expression de la production totale d'entropie du chapitre 1 à l'Eq. 1.17 :

$$\Delta S_{tot}[c_.] = \ln\frac{\mathcal{P}[c_.]}{\bar{\mathcal{P}}[\bar{c}_.]} = \ln\frac{p_0(c_0)}{\bar{p}_0(\bar{c}_0)} + \sum_{i=1}^N \ln\frac{w_{t_i}^{h_{t_i}}(c_{i-1},c_i;\nu_i)}{w_{t_i}^{h_{t_i}}(c_i,c_{i-1};\nu_i)}. \tag{3.46}$$

La production totale d'entropie s'écrivant donc comme le logarithme d'un rapport de deux probabilités de chemin, elle vérifie une relation de fluctuations détaillée de la forme

$$\ln\frac{P(\Delta S_{tot}[c_.] = \Delta S_{tot})}{\bar{P}(\Delta \bar{S}_{tot}[c_.] = -\Delta S_{tot})} = \Delta S_{tot} \tag{3.47}$$

si les deux probabilités de chemin sont reliées par une involution conformément à l'Eq. 3.7. Comme nous le soulignons précédemment, ceci n'est possible que lorsque nous avons $\bar{\bar{p}}_0 = p_0$, c'est-à-dire lorsque la condition initiale et le protocole sont choisis pour que le renversement du protocole permette de revenir à la distribution initiale de la dynamique directe. Dans le cas contraire, une forme plus faible du théorème de fluctuations est vérifiée :

$$\ln\frac{P(\Delta S_{tot}[c_.] = \Delta S_{tot})}{\bar{P}(\Delta S_{tot}[\bar{c}_.] = \Delta S_{tot})} = \Delta S_{tot}. \tag{3.48}$$

Il est essentiel de comprendre la différence entre les relations de fluctuations des Eqs. 3.47 et 3.48. Pour la première, le théorème de fluctuations compare les probabilité de production totale d'entropie dans deux expériences différentes : $\Delta S_{tot}[c_.]$ représente la production d'entropie dans l'expérience avec la dynamique directe, tandis que $\Delta\bar{S}_{tot}[c_.]$ représente la production d'entropie dans l'expérience avec la dynamique renversée (d'où la notation avec une barre). Ces deux quantités sont la même observable physique définie dans deux expériences différentes. Pour le théorème de fluctuations de l'Eq. 3.48, on compare la production d'entropie de la dynamique directe à la production d'entropie de la dynamique directe avec des trajectoires renversées dont les poids statistiques sont ceux de la dynamique renversée. On comprend aisément que le théorème de fluctuations de l'Eq. 3.47 est physiquement plus intéressant que le second. Avec l'hypothèse supplémentaire d'un protocole symétrique par renversement du temps, ce théorème de fluctuations détaillé est le théorème de Evans et Searles [17]. La probabilité figurant au dénominateur de l'Eq. 3.47 est alors la même que celle au numérateur puisque dans ce cas l'opération ($-$) donnant le renversement du protocole est en fait l'identité. Un seul type d'expérience est alors suffisant pour vérifier le théorème de fluctuations sur la distribution de probabilité de la production totale d'entropie.

3.4 Fonctionnelles d'action adiabatique et non-adiabatique

Une étape essentielle pour comprendre les systèmes hors de l'équilibre consiste à savoir distinguer les différentes contributions engendrant une production d'entropie. Nous désignons dans cette thèse la fonctionnelle d'action adiabatique comme étant la production totale d'entropie qui serait obtenue pour un protocole h_t extrêmement lent, c'est-à-dire tel que à tous temps t nous avons $\dot{h}_t \to 0$. Remarquons que nous ne faisons ici aucune hypothèse sur le protocole sous-jacent h_t^0 dont en principe nous ignorons l'existence. Dans l'approximation du protocole infiniment lent, le système au temps t est décrit par la distribution accompagnante $\pi_t(c, h_t)$ puisque nous avons

$$\lim_{\dot{h}_t \to 0} p_t(c, [h_\cdot]) = \pi_t(c, h_t), \tag{3.49}$$

où nous avons utilisé la notation $p_t(c) = p_t(c, [h_\cdot])$ pour faire apparaître explicitement la dépendance dans le protocole de la solution exacte du problème en présence de h_t. Dans ces conditions, selon l'Eq. 1.19, l'action adiabatique est donnée par

$$\Delta A_a[c_\cdot] = \underbrace{\sum_{j=1}^{N} \ln \frac{\pi_{t_j}(c_{j-1}, h_{t_j}) w_{t_j}^{h_{t_j}}(c_{j-1}, c_j; \nu_j)}{\pi_{t_j}(c_j, h_{t_j}) w_{t_j}^{h_{t_j}}(c_j, c_{j-1}; \nu_j)}}_{\Delta S_a[c_\cdot]} \underbrace{- \int_0^\tau \mathrm{d}t\, \partial_t (\ln \pi_t)(c_t, h_t)}_{\Delta \mathcal{T}[c_\cdot]} . \tag{3.50}$$

Dans cette fonctionnelle d'action adiabatique figure deux termes, le premier est antisymétrique par renversement total, c'est-à-dire par la combinaison du renversement du protocole complet et des trajectoires, et nous le désignons donc par production d'entropie adiabatique, notée $\Delta S_a[c_\cdot]$. Le second est symétrique par renversement total et correspond en fait à une différence de trafic entre la dynamique directe et la dynamique duale, c'est pourquoi nous le notons $\Delta \mathcal{T}[c_\cdot]$. Dans le tableau 3.2, nous démontrons les propriétés de symétrie de ces quantités importantes. Remarquons à présent que si la condition de protocole infiniment lent n'est pas vérifiée nous pouvons toujours définir une fonctionnelle d'action adiabatique. Cette fonctionnelle s'interprète alors comme l'entropie qui serait produite si le système relaxait très vite vers sa distribution accompagnante.

Nous définissons la fonctionnelle d'action non-adiabatique comme la partie restante de la production totale d'entropie une fois la contribution adiabatique soustraite : $\Delta A_{na} = \Delta S_{tot} - \Delta A_a$. Plus explicitement nous avons donc

$$\Delta A_{na}[c_\cdot] = \underbrace{\ln \frac{p_0(c_0)}{p_\tau(c_\tau)} + \sum_{j=1}^{N} \ln \frac{\pi_{t_j}(c_j, h_{t_j})}{\pi_{t_j}(c_{j-1}, h_{t_j})}}_{\Delta S_{na}[c_\cdot]} + \underbrace{\int_0^\tau \mathrm{d}t\, \partial_t (\ln \pi_t)(c_t, h_t)}_{-\Delta \mathcal{T}[c_\cdot]} . \tag{3.54}$$

Cette fois encore nous avons une contribution symétrique donnée par le dernier terme du membre de droite, et une contribution constituée des deux autres termes qui est antisymétrique par renversement total si et seulement si l'entropie totale l'est également. Nous appelons cette dernière contribution la production d'entropie non-adiabatique $\Delta S_{na}[c_\cdot]$ pour reprendre la terminologie de la Ref. [20]. Il est évident compte tenu de la définition de la fonctionnelle d'action non-adiabatique que cette dernière s'annule dans la limite où la variation du protocole est lente. Il est possible de voir directement ceci en écrivant la fonctionnelle d'action en une

Symétrie du trafic - La différence de taux d'échappement entre la dynamique dual et la dynamique duale est

$$\begin{aligned}
\hat{\lambda}^h_\tau(c) - \lambda^h_\tau(c) &= \sum_{c'\neq c} \left(\hat{w}^h_\tau(c,c') - w^h_\tau(c,c')\right), \qquad (3.51)\\
&= \sum_{c'\neq c} \left(\pi^{-1}_\tau(c,h) w_\tau(c',c)\pi_\tau(c',h) - w^h_\tau(c,c')\right),\\
&= \sum_{c'} \pi^{-1}_\tau(c,h) w_\tau(c',c)\pi_\tau(c',h) - \sum_{c''} w^h_\tau(c,c''),\\
&= \sum_{c'} \pi^{-1}_\tau(c,h) \left(w_\tau(c',c) - \delta_{c'c}\sum_{c''} w^h_\tau(c',c'')\right)\pi_\tau(c',h),\\
&= \pi^{-1}_\tau(c,h)\left(\partial_\tau \pi_\tau\right)(c,h) = \left(\partial_\tau \ln \pi_\tau\right)(c,h).
\end{aligned}$$

Par conséquent, nous avons la symétrie par renversement total pour le trafic :

$$\Delta\mathcal{T}[c_\cdot] = \int_0^\tau \mathrm{d}t\, \left(\lambda^{h_t}_t(c_t) - \hat{\lambda}^{h_t}_t(c_t)\right) = \int_0^\tau \mathrm{d}t\, \left(\lambda^{h_{\tau-t}}_{\tau-t}(c_{\tau-t}) - \hat{\lambda}^{h_{\tau-t}}_{\tau-t}(c_{\tau-t})\right) = \Delta\bar{\mathcal{T}}[\bar{c}_\cdot]$$

Anti-symétrie de la production d'entropie adiabatique - Nous pouvons réécrire le premier terme du membre de droite de l'Eq. 3.50, c.a.d. la production d'entropie adiabatique, en utilisant les taux de sauts de la dynamique duale donnés à l'Eq. 3.42 :

$$\Delta S_a[c_\cdot] = \sum_{j=1}^N \ln \frac{\hat{w}^{h_{t_j}}_{t_j}(c_j, c_{j-1}; \nu_j)}{w^{h_{t_j}}_{t_j}(c_j, c_{j-1}; \nu_j)} \xrightarrow[\text{total}]{\text{renversement}} \Delta\bar{S}_a[\bar{c}_\cdot] = \sum_{j=1}^N \ln \frac{\hat{\bar{w}}^{h_{\bar{t}_j}}_{\bar{t}_j}(\bar{c}_j, \bar{c}_{j-1}; \bar{\nu}_j)}{\bar{w}^{h_{\bar{t}_j}}_{\bar{t}_j}(\bar{c}_j, \bar{c}_{j-1}; \bar{\nu}_j)}$$

où nous utilisons les renversements définis par les Eqs. 3.30 à 3.32. Avec la définition des taux de l'Eq.3.44 pour la dynamique duale et renversée nous avons

$$\hat{\bar{w}}^{h_{\bar{t}_j}}_{\bar{t}_j}(\bar{c}_j, \bar{c}_{j-1}; \bar{\nu}_j) = \frac{w^{h_{t_{N-j+1}}}_{t_{N-j+1}}(\bar{c}_{j-1}, \bar{c}_j; \bar{\nu}_j)\pi_{t_{N-j+1}}(\bar{c}_{j-1}, h_{t_{N-j+1}})}{\pi_{t_{N-j+1}}(\bar{c}_j, h_{t_{N-j+1}})}, \qquad (3.52)$$

si l'on fait le changement de variable $N - j + 1 \to j$ dans la somme, alors

$$\Delta\bar{S}_a[\bar{c}_\cdot] = \sum_{j=1}^N \ln \frac{w^{h_{t_j}}_{t_j}(c_j, c_{j-1}; \nu_j)\pi_{t_j}(c_j, h_{t_j})}{w^{h_{t_j}}_{t_j}(c_{j-1}, c_j; \nu_j)\pi_{t_j}(c_{j-1}, h_{t_j})} = \sum_{j=1}^N \ln \frac{w^{h_{t_j}}_{t_j}(c_j, c_{j-1}; \nu_j)}{\hat{w}^{h_{t_j}}_{t_j}(c_j, c_{j-1}; \nu_j)} = -\Delta S_a[c_\cdot] \qquad (3.53)$$

TABLE 3.2 – Symétrie de la différence de trafic et anti-symétrie de la production d'entropie adiabatique

somme d'un terme de bord et d'un terme lié au forçage du système. Pour ce faire, nous remarquons que la variation de la fonction d'état $\psi_t(c_t, h_t) = -\ln \pi_t(c_t, h_t)$ entre les temps $t = 0$ et $t = \tau$ est donnée par

$$\Delta\psi(0,\tau) = \int_0^\tau \mathrm{d}t\, \dot{h}_t \partial_h \psi_t(c_t, h_t) - \sum_{j=1}^{N} \ln \frac{\pi_{t_j}(c_j, h_{t_j})}{\pi_{t_j}(c_{j-1}, h_{t_j})} - \int_0^\tau \mathrm{d}t\, \left(\partial_t \ln \pi_t\right)(c_t, h_t). \tag{3.55}$$

Ainsi, si l'on définit la partie liée au forçage de la fonctionnelle d'action non-adiabatique par

$$\mathcal{Y}[c_.] = \int_0^\tau \mathrm{d}t\, \dot{h}_t \partial_h \psi_t(c_t, h_t), \tag{3.56}$$

nous obtenons comme autre forme possible de la fonctionnelle d'action non-adiabatique

$$\Delta A_{na}[c_.] = \Delta S_b(0,\tau) + \mathcal{Y}[c_.], \tag{3.57}$$

où nous avons défini le terme de bord par

$$\Delta S_b(0,\tau) = \ln \frac{\pi_\tau(c_\tau, h_\tau)}{p_\tau(c_\tau)} = \Delta S(0,\tau) - \Delta\psi(0,\tau), \tag{3.58}$$

correspondant à la différence entre la variation d'entropie stochastique réelle du système et celle qu'il aurait si le forçage était infiniment lent. Dans ce cas, il est facile de constater que $\Delta A_{na}[c_.]$ est nulle dans la limite où $\dot{h}_t \to 0$ à tous temps t. Notons que sur les expressions des Eqs. 3.50 et 3.54, on constate que $\Delta S_{tot} = \Delta S_a + \Delta S_{na}$. Cette décomposition ne fait pas apparaître de terme symétrique par renversement total et semble donc plus appropriée comme décomposition de la production totale d'entropie lorsque cette dernière est antisymétrique. La dénomination de production d'entropie adiabatique pour le terme ΔS_a est tout à fait approprié car nous avons dans la limite de forçage variant lentement toute la production d'entropie totale dans cette contribution. En effet, le terme de variation de trafic $\Delta\mathcal{T}$ tend vers zéro dans cette limite puisque la production totale d'entropie $\Delta S_{tot} = \Delta A_a$ ne saurait contenir de terme symétrique par renversement total. Dans ces circonstances, la décomposition de la production totale en deux fonctionnelles d'action redonne la décomposition en termes de production d'entropie adiabatique et non-adiabatique développée dans les Ref. [20, 59]. Au delà de la stationnarité, notons que lorsque $\pi_t(c, h) = p_{eq}(c, h)$ la fonctionnelle $\mathcal{Y}[c_.]$ devient le travail dissipé [11].

3.5 Fonctionnelles d'action et théorèmes de fluctuations détaillés

Nous allons voir maintenant que les fonctionnelles d'action adiabatiques et non-adiabatiques peuvent s'écrire comme le logarithme d'un rapport de deux probabilités de chemin. En revanche, seule la fonctionnelle d'action non-adiabatique pourra s'écrire comme à l'Eq. 3.5 et vérifiera donc un théorème de fluctuations détaillé. Précédemment, nous avons introduit deux nouvelles dynamiques en plus de la dynamique renversée : la dynamique duale et la dynamique duale renversée. Grâce à ces nouvelles dynamiques nous pouvons toujours écrire la production totale d'entropie sous les formes

$$\text{(A)} \quad \Delta S_{tot}[c_.] = \ln \frac{\mathcal{P}[c_.]}{\hat{\bar{\mathcal{P}}}[\bar{c}_.]} + \ln \frac{\hat{\bar{\mathcal{P}}}[\bar{c}_.]}{\bar{\mathcal{P}}[\bar{c}_.]} \qquad \text{ou} \quad \text{(B)} \qquad \Delta S_{tot}[c_.] = \ln \frac{\mathcal{P}[c_.]}{\hat{\mathcal{P}}[c_.]} + \ln \frac{\hat{\mathcal{P}}[c_.]}{\bar{\mathcal{P}}[\bar{c}_.]}. \tag{3.59}$$

Nous remarquons d'abord que, contrairement au cas étudié dans la Ref. [102] où la distribution de probabilité stationnaire est choisie comme distribution de référence, les deux décompositions ne sont pas équivalentes. Ceci est dû au fait que les deux termes de ces décompositions ne sont plus antisymétriques par renversement total même lorsque la production totale d'entropie l'est :

$$\ln \frac{\hat{\bar{\mathcal{P}}}[\bar{c}_\cdot]}{\bar{\mathcal{P}}[\bar{c}_\cdot]} \neq \ln \frac{\mathcal{P}[c_\cdot]}{\hat{\mathcal{P}}[c_\cdot]} \qquad \text{et} \qquad \ln \frac{\hat{\mathcal{P}}[c_\cdot]}{\bar{\mathcal{P}}[\bar{c}_\cdot]} \neq \ln \frac{\mathcal{P}[c_\cdot]}{\hat{\bar{\mathcal{P}}}[\bar{c}_\cdot]}.$$

En effet, nous allons voir que chacun des ces termes contient la différence de trafic $\Delta\mathcal{T}$ introduite au paragraphe précédent.

Décomposition (A) de la production totale d'entropie - Nous commençons par le premier terme du membre de droite de l'Eq. 3.59A. En utilisant l'Eq. 3.34 avec l'opération tilde ($\sim$) étant la dualité plus le renversement du protocole ($\overline{\wedge}$) et la transformation ($*$) comme étant le renversement des trajectoires ($-$), nous obtenons

$$\ln \frac{\mathcal{P}[c_\cdot]}{\hat{\bar{\mathcal{P}}}[\bar{c}]} = \ln \frac{p_0(c_0)}{\hat{\bar{p}}_0(\bar{c}_0)} - \int_0^\tau \mathrm{d}t \left(\lambda_t^{h_t}(c_t) - \hat{\lambda}_t^{h_t}(c_t) \right) + \sum_{j=1}^{N} \ln \frac{w_{t_j}^{h_{t_j}}(c_{j-1}, c_j; \nu_j)}{\hat{w}_{t_j}^{h_{t_j}}(c_j, c_{j-1}; \nu_j)} = \Delta A_{na}[c_\cdot], \quad (3.60)$$

où nous avons utilisé $\hat{\bar{\lambda}}_t^{h_t} = \hat{\lambda}_t^{h_t}$ et l'Eq. 3.52 avec le changement de variable $N - j + 1 \to j$ dans la somme sur les temps de sauts indicé par j. A l'aide de l' Eq. 3.51 et de la définition des taux duaux, il est facile de conclure que ce rapport de probabilité de chemin est en fait la fonctionnelle d'action non-adiabatique introduite à l'Eq. 3.54, la condition initiale de la dynamique duale et renversée étant $\hat{\bar{p}}_0(\bar{c}_0) = p_\tau(c_\tau)$. A présent, pour que ΔA_{na} vérifie une relation de fluctuations détaillée, il suffit que $\Delta\hat{\bar{A}}_{na}[\bar{c}_\cdot] = -\Delta A_{na}[c_\cdot]$, condition qui est vérifiée lorsque la transformation ($\overline{\wedge}$) est une involution pour les probabilités de chemin. La dualité étant toujours une involution pour les probabilités de chemins, la transformation ($\overline{\wedge}$) l'est également lorsque le renversement du protocole est compatible avec $\bar{\bar{p}}_0 = p_0$. C'est cette même condition qui devait être satisfaite pour que la production d'entropie totale soit antisymétrique par renversement total et vérifie alors une relation de fluctuations détaillée (cf. paragraphe 3.3). Dans ce cas, nous avons $\Delta\bar{S}_b = \ln \bar{\pi}_\tau(c_\tau, h_\tau)/\bar{p}_\tau(c_\tau) = \ln \hat{\pi}_0(c_\tau, h_0)/p_0(c_\tau) = 0$ ce qui implique $\Delta S_b = 0$ et donc $\Delta A_{na}[c_\cdot] = \mathcal{Y}[c_\cdot]$. Le théorème de fluctuations détaillé pour la contribution non-adiabatique de la production totale d'entropie est alors vérifié uniquement pour la contribution due au forçage dans la production totale d'entropie, $\mathcal{Y}$:

$$\ln \frac{P(\mathcal{Y}[c_\cdot] = \mathcal{Y})}{\hat{\bar{P}}(\hat{\bar{\mathcal{Y}}}[c_\cdot] = -\mathcal{Y})} = \mathcal{Y}. \quad (3.61)$$

Si le terme de bord n'est pas nul, i.e. nous n'avons pas $\Delta\hat{\bar{A}}_{na}[\bar{c}_\cdot] = -\Delta A_{na}$, et seule la version réduite du théorème de fluctuations est vérifiée

$$\ln \frac{P(\Delta\mathcal{A}[c_\cdot] = \Delta A_{na})}{\hat{\bar{P}}(\Delta\mathcal{A}[\bar{c}] = \Delta A_{na})} = \Delta A_{na}. \quad (3.62)$$

dont la manifestation la plus utile réside dans la forme intégrée dont nous parlerons au paragraphe 3.6 et au chapitre suivant.

Nous regardons à présent le second terme de l'Eq. 3.59A pour en donner une forme explicite à l'aide toujours de l'Eq. 3.34 :

$$\ln \frac{\hat{\bar{\mathcal{P}}}[\bar{c}]}{\bar{\mathcal{P}}[\bar{c}]} = \int_0^\tau \mathrm{d}t(\lambda_t^{h_t}(c_t) - \hat{\lambda}_t^{h_t}(c_t)) + \sum_{j=1}^{N} \ln \frac{\hat{\bar{w}}_{\tau-t_j}^{h_{\tau-t_j}}(c_j, c_{j-1}; \nu_j)}{\bar{w}_{\tau-t_j}^{h_{\tau-t_j}}(c_j, c_{j-1}; \nu_j)} = \Delta A_a[c_.], \tag{3.63}$$

où nous avons encore utilisé $\hat{\bar{\lambda}}_t = \hat{\lambda}_t$ et une changement d'indice $N - j + 1 \to j$ dans la somme discrète. En utilisant la définition des taux de sauts de la dynamique renversée $\bar{w}_{\tau-t_j}^{h_{\tau-t_j}} = w_{t_j}^{h_{t_j}}$ et de la dynamique duale donnée à l'Eq. 3.42, on trouve comme attendu que la partie restante dans la production totale d'entropie, c'est-à-dire le second terme de l'Eq. 3.59A, est la fonctionnelle d'action adiabatique. Un point important est de constater que ΔA_a n'est pas de la forme de l'Eq.3.5 car sa définition en termes de probabilité de chemin implique au numérateur et au dénominateur une probabilité pour une dynamique modifiée. Un théorème de fluctuations de la forme donnée à l'Eq. 3.7 n'est donc pas vérifié pour cette quantité sauf si distribution de probabilité de référence est stationnaire.

Décomposition (B) de la production totale d'entropie - On peut obtenir un troisième théorème de fluctuations en plus de celui sur la production d'entropie ΔS_{tot} et sur sa contribution liée au forçage en considérant la décomposition de la production totale d'entropie de l'Eq. 3.59B. En effet, on peut définir la fonctionnelle suivante liée à l'action adiabatique

$$\Delta B_a[c_.] = \ln \frac{\mathcal{P}[c_.]}{\hat{\mathcal{P}}[c_.]} = -\Delta \bar{A}_a[\bar{c}] = -\Delta \mathcal{T}[c_.] + \Delta S_a[c_.]. \tag{3.64}$$

et similairement la fonctionnelle suivante liée à l'action non-adiabatique

$$\Delta B_{na}[c_.] = \ln \frac{\hat{\mathcal{P}}[c_.]}{\bar{\mathcal{P}}[\bar{c}]} = \Delta \hat{A}_{na}[c_.] = \Delta \mathcal{T}[c_.] + \Delta S_{na}[c_.]. \tag{3.65}$$

Ici ΔB_a joue un rôle similaire à ΔA_a puisque cette quantité a la forme requise pour satisfaire un théorème de fluctuations détaillé

$$\ln \frac{P(\Delta B_a[c_.] = \Delta B_a)}{\hat{P}(\Delta \hat{B}_a[c_.] = -\Delta B_a)} = \Delta B_a. \tag{3.66}$$

Notons que ici, *aucune* condition n'est nécessaire pour que ce théorème de fluctuations détaillé de cette forme soit vérifié à l'inverse des théorèmes de fluctuations pour la production totale d'entropie ou pour la fonctionnelle d'action non-adiabatique. Remarquons enfin que, comme précédemment pour ΔA_a, la partie restante de la production totale d'entropie, c.a.d ΔB_{na}, ne vérifie pas de théorème de fluctuations détaillé de la forme voulue.

3.6 Théorèmes de fluctuations intégraux

L'approche des relations de fluctuations à l'aide des probabilités de chemin permet de bien comprendre la raison profonde de l'existence de ces relations : C'est la forme même des observables considérées qui permet d'obtenir les symétries qu'elles représentent. Cette approche, relativement lourde par ses notations, peut être contournée à l'aide du formalisme des fonctions génératrices. Ces dernières seront particulièrement utiles pour obtenir numériquement sans avoir à simuler un grand nombre de trajectoires les distributions de probabilité des différentes

Renversement total	Dualité
$\Delta\bar{\mathcal{T}}[\bar{c}_.] = \Delta\mathcal{T}[c_.]$	$\Delta\hat{\mathcal{T}}[c_.] = -\Delta\mathcal{T}[c_.]$
$\Delta\bar{S}_a[\bar{c}_.] = -\Delta S_a[c_.]$	$\Delta\hat{S}_a[c_.] = \Delta S_a[c_.]$
$\Delta\bar{S}_{na}[\bar{c}_.] = -\Delta S_{na}[c_.]$	$\Delta\hat{S}_{na}[c_.] = \Delta S_{na}[c_.]$

TABLE 3.3 – Symétrie et anti-symétrie de différentes fonctionnelles pour le renversement total (combinaison du renversement du protocole et des trajectoires) et la dualité.

quantités que nous avons pu définir précédemment : différence de trafic, productions d'entropie, fonctionnelle d'action,etc. Nous revenons dans cette section sur les relations de fluctuations obtenues plus haut en les exprimant à l'aide des fonctions génératrices et sous forme intégrée. La méthode présentée ici est très générale et relativement simple. Elle a d'abord été utilisée par C. Jarzynski [53], puis par G. Hummer et A. Szabo [51]. Nous l'avons également utilisé dans les Ref. [43, 44] tout d'abord pour établir une variante de la relation de T. Hatano et S.I. Sasa puis pour généraliser cette relation au cas d'un système dans un état de référence non-stationnaire. Les relations peuvent être vues comme des formules de Feynman-Kac [109]. Elles sont donc vérifiées dans un contexte extrêmement général quel que soit le protocole, l'état initial et la dynamique utilisée comme référence.

3.6.1 Fonction génératrice d'une observable quelconque

Nous considérons une fonctionnelle $\Delta\mathcal{A}[c_.]$ que l'on peut écrire génériquement à l'aide de deux termes : le premier est une somme sur les sauts indicés par j d'une quantité dépendant uniquement du saut au temps t_j effectués par le système et que l'on note comme au premier chapitre $\Delta\mathcal{A}_{t_j}(c_{j-1}, c_j; \nu_j)$. Le second terme de cette fonctionnelle est une intégrale sur le temps t d'une fonction quelconque $f_t(c_t)$ d'une seule configuration du système au temps considéré. Dans ce cas, nous avons

$$\Delta\mathcal{A}[c_.] = \sum_j \Delta\mathcal{A}_{t_j}(c_{j-1}, c_j; \nu_j) + \int_0^\tau \mathrm{d}t f_t(c_t). \tag{3.67}$$

On cherche à présent l'équation maîtresse satisfaite par $P_t(c, \Delta\mathcal{A})$ la probabilité jointe pour le système d'être dans la configuration c au temps t alors que la fonctionnelle $\Delta\mathcal{A}[c_.]_0^t$ vaut $\Delta\mathcal{A}$ à ce même temps. Pour ce faire, on cherche ce que vaut cette probabilité au temps $t + \Delta\tau$:

$$\begin{aligned} P_{t+\Delta\tau}(c, \Delta\mathcal{A}) &= \sum_{\nu, c'\neq c} P_t\left(c', \Delta\mathcal{A} - \Delta\mathcal{A}_t(c', c; \nu) - f_t(c')\Delta\tau\right) w_t^{h_t}(c', c; \nu)\Delta\tau & (3.68)\\ &+ \left[1 - \lambda_t^{h_t}(c)\Delta\tau\right] P_t\left(c, \Delta\mathcal{A} - f_t(c)\Delta\tau\right) & (3.69)\end{aligned}$$

Alors, dans la limite $\Delta\tau \to 0$ nous avons l'équation maîtresse

$$\partial_t P_t(c, \Delta\mathcal{A}) = \sum_{\nu, c'\neq c} P_t\left(c', \Delta\mathcal{A} - \Delta\mathcal{A}_t(c', c; \nu)\right) w_t^{h_t}(c', c; \nu) - \lambda_t^{h_t}(c) P_t(c, \Delta\mathcal{A}) - f_t(c)\frac{\partial P_t(c, \Delta\mathcal{A})}{\partial \Delta\mathcal{A}}. \tag{3.70}$$

La transformé de Fourier par rapport à $\Delta\mathcal{A}$ de cette équation nous donne

$$\partial_t G_t^{\mathcal{A}}(c, i\epsilon) = \sum_{\nu, c'\neq c} G_t^{\mathcal{A}}(c', i\epsilon) w_t^{h_t}(c', c; \nu) \exp\left[i\epsilon\Delta\mathcal{A}_t(c', c; \nu)\right] - \lambda_t^{h_t}(c) G_t^{\mathcal{A}}(c, i\epsilon) + f_t(c) i\epsilon G_t^{\mathcal{A}}(c, i\epsilon). \tag{3.71}$$

où nous utilisons la transformée de Fourier de la probabilité jointe définie par

$$G_t^{\mathcal{A}}(c, i\epsilon) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}(\Delta\mathcal{A})\, P_t(c, \Delta\mathcal{A}) \exp(i\epsilon\Delta\mathcal{A}).$$

De telle sorte que l'on retrouve la fonction génératrice introduite au paragraphe 3.9 en sommant sur les configurations : $\sum_c G_t^{\mathcal{A}}(c, \epsilon) = G_t^{\mathcal{A}}(\epsilon)$. La condition initiale de l'équation différentielle pour la fonction génératrice est donnée par $G_0^{\mathcal{A}}(c, \epsilon) = p_0(c)$ quel que soit ϵ car nous avons $P_0(c, \Delta\mathcal{A}) = p_0(c)\delta(\Delta\mathcal{A})$ compte tenu du fait que $\Delta\mathcal{A}[c_\bullet]_0^0 = 0$.

3.6.2 Énoncé des FT intégraux

Dans ce paragraphe, nous présentons un moyen d'obtenir les théorèmes de fluctuations intégraux à partir des équations maîtresses pour les fonctions génératrices. Nous aurions pu bien entendu donner ces théorèmes fluctuations intégraux directement à l'aide des Eqs. 3.46, 3.60 et 3.63. A l'aide de l'équation maîtresse du paragraphe précédent, nous pouvons obtenir l'équation maîtresse pour la production d'entropie totale ΔS_{tot}

$$\begin{aligned}\partial_t G_t^{S_{tot}}(c, \epsilon) &= \sum_{\nu, c' \neq c} G_t^{S_{tot}}(c', \epsilon) w_t^{h_t}(c', c; \nu) \left[\frac{p_t(c') w_t^{h_t}(c', c; \nu)}{p_t(c) w_t^{h_t}(c, c'; \nu)}\right]^{\epsilon} - \lambda_t^{h_t}(c) G_t^{S_{tot}}(c, \epsilon) \\ &- \epsilon(\partial_t \ln p_t)(c) G_t^{S_{tot}}(c, \epsilon), \end{aligned} \tag{3.72}$$

pour la fonctionnelle d'action ΔA_{na}

$$\begin{aligned}\partial_t G_t^{A_{na}}(c, \epsilon) &= \sum_{c' \neq c} G_t^{A_{na}}(c', \epsilon) w_t^{h_t}(c', c) \left[\frac{p_t(c') \pi_t(c, h_t)}{p_t(c) \pi_t(c', h_t)}\right]^{\epsilon} - \lambda_t^{h_t}(c) G_t^{A_{na}}(c, \epsilon) \\ &+ \epsilon \left[(\partial_t \ln \pi_t)(c, h_t) - (\partial_t \ln p_t)(c)\right] G_t^{A_{na}}(c, \epsilon), \end{aligned} \tag{3.73}$$

et pour la fonctionnelles ΔB_a

$$\begin{aligned}\partial_t G_t^{B_a}(c, \epsilon) &= \sum_{\nu, c' \neq c} G_t^{B_a}(c', \epsilon) w_t^{h_t}(c', c; \nu) \left[\frac{\pi_t(c', h_t) w_t^{h_t}(c', c; \nu)}{\pi_t(c, h_t) w_t^{h_t}(c, c'; \nu)}\right]^{\epsilon} - \lambda_t^{h_t}(c) G_t^{B_a}(c, \epsilon) \\ &+ \epsilon(\partial_t \ln \pi_t)(c, h_t) G_t^{B_a}(c, \epsilon). \end{aligned} \tag{3.74}$$

Tout d'abord dans le cas particulier où $\epsilon = -1$, on peut vérifier que ces équations différentielles ont pour solution :

$$G_t^{S_{tot}}(c, -1) = p_t(c) = \left\langle \delta_{c,c'} e^{-\Delta S_{tot}[c_\bullet]} \right\rangle_{[h_\bullet]}, \tag{3.75}$$

$$G_t^{A_{na}}(c, -1) = p_t(c) = \left\langle \delta_{c,c'} e^{-\Delta A_{na}[c_\bullet]} \right\rangle_{[h_\bullet]}, \tag{3.76}$$

$$G_t^{B_a}(c, -1) = \hat{p}_t(c) = \left\langle \delta_{c,c'} e^{-\Delta B_a[c_\bullet]} \right\rangle_{[h_\bullet]}, \tag{3.77}$$

où aucune hypothèse n'a dû être faite concernant la symétrie par renversement du protocole des conditions initiales. A priori, nous pourrions aussi obtenir le théorème de fluctuations détaillé pour les fonctions génératrices formulé à l'Eq. 3.13 à partir ces équations différentielles. Ceci est aisé pour l'Eq. 3.77 puisque nous pouvons remarquer que $G_t^{B_a}(c, \epsilon)$ et $\hat{G}_t^{\hat{B}_a}(c, -1 - \epsilon)$ vérifient toutes deux la même équation différentielle et ont la même condition initiale. Par conséquent, ces deux fonctions sont identiques et, en sommant sur les configurations c, nous retrouvons $G_t^{B_a}(\epsilon) =$

$\hat{G}_t^{\hat{B}_a}(-1-\epsilon)$ comme attendu. Remarquons également que l'Eq. 3.76 peut être transformée pour enlever le terme de bord dans $\Delta A_{na}[c_.]$ de la manière suivante :

$$p_\tau(c) = \sum_{[c_.]} \mathcal{P}[c_.|c_0]p_0(c_0)\delta(c-c_\tau)\left(\frac{p_\tau(c_\tau)\pi_0(c_0,h_0)}{p_0(c_0)\pi_\tau(c_\tau,h_\tau)}\right)e^{-\mathcal{Y}[c_.]}, \tag{3.78}$$

$$p_\tau(c) = \frac{p_\tau(c)}{\pi_\tau(c,h_\tau)}\sum_{[c_.]}\mathcal{P}[c_.]\delta(c-c_\tau)e^{-\mathcal{Y}[c_.]}, \tag{3.79}$$

de telle sorte que nous obtenons finalement la fonction génératrice de l'observable $\mathcal{Y}[c_.]$ qui est telle que :

$$G_t^{\mathcal{Y}}(c,-1) = \pi_\tau(c,h_\tau) = \left\langle \delta(c-c_\tau)e^{-\mathcal{Y}[c_.]}\right\rangle_{[h_.]}. \tag{3.80}$$

Cette dernière relation est particulièrement utile pour retrouver à l'aide du théorème de fluctuations les résultats présentés au chapitre 2 concernant la réponse linéaire d'un système hors de l'équilibre.

3.6.3 Cas particuliers

Nous présentons ici, en raison de leur popularité, deux cas particuliers du théorème de fluctuations intégral obtenu pour la fonctionnelle $\mathcal{Y}$: L'égalité de Jarzynski et celle de Hatano et Sasa. Notons que nous pourrions aussi obtenir du théorème de fluctuations détaillé de l'Eq. 3.61 la relation de Crooks associée à chacune de ces égalités.

Égalité de Jarzynski - La relation de Jarzynski est un cas particulier de l'Eq.3.80 correspondant à une dynamique de référence à l'équilibre avec un unique réservoir noté α. Dans ce cas précis, nous avons $\psi_t(c_t,h_t)$ qui est donnée par $-\ln p_{eq}(c_t,h_t,\alpha) = \beta^{(\alpha)}\left(U(c_t,h_t)-F(h_t,\alpha)\right)$. Alors la fonctionnelle $\mathcal{Y}[c_.]$ devient

$$-\int_0^\tau \mathrm{d}t\ \dot{h}_t\partial_h \ln p_{eq}(c,h_t) = \beta^{(\alpha)}\int_0^\tau \mathrm{d}t\ \dot{h}_t\partial_h\left(U(c_t,h_t)-F(h_t,\alpha)\right) \tag{3.81}$$

$$= \beta^{(\alpha)}W[c_.] - \beta^{(\alpha)}\Delta F(0,\tau) \tag{3.82}$$

où $\Delta F(0,\tau) = F(h_\tau,\alpha) - F(h_0,\alpha)$ est la variation d'énergie libre entre les états d'équilibre correspondant aux valeurs h_τ et h_0 du paramètre de contrôle. Notons que le système n'est pas tenu d'être à l'équilibre au temps τ pour pouvoir définir une énergie libre associée. En effet, nous avons vu qu'il n'y avait aucune condition nécessaire à vérifier par l'état final pour obtenir le théorème de fluctuations intégral de l'Eq.3.80. La seule contrainte repose sur l'état initial qui doit être tel que $p_0(c) = \pi_0(c,h_0)$ et donc ici l'état d'équilibre associée à la valeur h_0 du paramètre de contrôle. L'énergie libre dans l'état final correspond donc juste à celle qu'aurait le système si il était dans l'état d'équilibre associé à la valeur finale du protocole h_τ. En utilisant l'Eq.3.80 sommée sur c, nous obtenons la relation de Jarzynski

$$e^{-\beta^{(\alpha)}\Delta F(0,\tau)} = \left\langle e^{-\beta^{(\alpha)}W[c_.]}\right\rangle_{[h_.]}. \tag{3.83}$$

Cette relation s'est révélée très utile pour obtenir des profils d'énergie libre à l'aide d'expériences loin de l'équilibre. En effet, cette relation permet d'aller au delà des mesures réalisées avec un protocole quasi-statique. En mesurant les travaux d'une expérience plus rapide, on peut obtenir également la variation d'énergie libre d'un système [51, 52].

Égalité de Hatano et Sasa - En multipliant l'Eq. 3.80 par une observable $A_t(c, h_t)$ arbitraire et en sommant sur les configurations c, on obtient la généralisation suivante de la relation de Hatano et Sasa

$$\langle A_t(c_t, h_t) e^{-\mathcal{Y}_t[c_\cdot]} \rangle_{[h_t]} = \int dc\, \pi_t(c, h_t) A_t(c, h_t) = \langle A_t(c_t, h_t) \rangle_{h_t}, \tag{3.84}$$

où dans la dernière égalité $\langle .. \rangle_{h_t}$ est notre notation pour la moyenne réalisée avec $\pi_t(c, h_t)$, moyenne qu'il ne faut pas confondre avec $\langle .. \rangle_{[h_\cdot]}$ représentant la moyenne effectuée avec la probabilité de chemin $\mathcal{P}[c_\cdot]$. Dans le cas particulier où l'état initial est stationnaire et si la dynamique à perturbation constante h est indépendante du temps, la relation de Hatano et Sasa [16] est retrouvée grâce à l'Eq. 3.84 dans le cas où l'on choisit $A_t = 1$ puisque dans ce cas précis $\mathcal{Y}[c_\cdot] = -\int_0^\tau \mathrm{d}t\ \dot{h}_t \partial_h \ln p_{st}(c, h_t)$.

3.7 Théorème de fluctuations et réponse linéaire

Nous considérons, dans la suite de ce paragraphe uniquement, h_t comme étant une perturbation. De par la définition de $\mathcal{Y}_t$ à l'Eq. 3.56, cette quantité est d'ordre 1 en h_t, et donc $e^{-\mathcal{Y}_t} \simeq 1 - \mathcal{Y}_t$. Ainsi, nous avons au premier ordre de perturbation

$$\langle A_t(c_t, h_t) \rangle_{h_t} \simeq \langle A_t(c_t, h_t) \rangle_{[h_t]} - \left\langle \int_0^t \dot{h}_\tau \partial_h \psi_\tau(c_\tau, h_\tau) A_t(c_t, h_t) d\tau \right\rangle_{[h_t]}, \tag{3.85}$$

$$\simeq \langle A_t(c_t, h_t) \rangle_{[h_t]} - \int_0^t d\tau \dot{h}_\tau \left\langle \partial_h \psi_\tau(c_\tau, h)|_{h\to 0}\, A_t(c_t, h_t) \right\rangle, \tag{3.86}$$

où dans la dernière équation nous avons remplacé la valeur moyenne $\langle .. \rangle_{[h_\cdot]}$ par la moyenne non-perturbée $\langle .. \rangle$, et évalué la fonction ψ_τ à l'ordre 0 en h puisque la fonction de corrélation dans l'intégrale est déjà en facteur d'une contribution d'ordre 1. En prenant en compte que la dérivée fonctionnelle du membre de gauche de l'Eq. Eq. 3.86 par rapport à $h_{t'}$ s'annule pour $t' < t$, et en transformant le second terme du membre de droite à l'aide d'une intégration par partie, nous obtenons la fonction de réponse attendue correspondant à celle de l'Eq.2.13.

4 Processus de diffusion

Nous avons obtenu dans le cadre des processus de sauts purs trois théorèmes de fluctuations détaillés pour la production totale d'entropie et pour les contributions adiabatique et liée au forçage qu'elle contient. Nous obtenons les mêmes résultats dans ce chapitre pour les processus de diffusion. Ces résultats sont attendus puisque il est possible de passer des processus de sauts aux processus de diffusion par un passage à la limite continue. En pratique, les différences fondamentales entre les deux types de processus rendent cette limite relativement complexe et nous avons préféré obtenir directement une version des théorèmes de fluctuations dans le contexte des processus de diffusion. De nombreux problèmes peuvent être présentés sous la forme d'une équation de Langevin : problèmes de turbulence, équation de Burger-KPZ, problèmes de séparation de phases sous cisaillement, etc. Les relations de fluctuations contraignant fortement la physique hors de l'équilibre de ces systèmes, nous avons trouvé bon de donner explicitement ces relations dans ce contexte. Il est à noter que les relations de fluctuations pour les processus de diffusion ont fait l'objet de nombreux travaux théoriques qui prennent comme distribution

de référence la densité de probabilité stationnaire [79, 83, 108, 110, 111] voire une distribution de probabilité arbitraire [95].

Nous nous plaçons dans la situation décrite au paragraphe 3.1 et 3.2 où une particule de Langevin est en contact avec un nombre Ω de thermostats. Elle évolue de plus sous l'effet d'une force conservative et d'une force non conservative. Nous cherchons à obtenir l'expression de la production totale d'entropie sous la forme d'un rapport de probabilités de chemin comme nous l'avons fait dans le cas discret. Cependant, pour être certains de ne négliger aucune contribution dans la production d'entropie nous devons nous assurer que les probabilités de chemin utilisées contiennent l'intégralité de l'information que nous avons sur le système et sur les thermostats. Pour ce faire, il faut garder trace de chacun des réservoirs et de *chacun* des bruits thermiques associés. Pour garder cette information, nous définissons la probabilité de chemin associée aux mouvements de plusieurs particules imaginaires indexés par le numéro ν de l'unique thermostat avec lequel elles sont en contact. Les équations du mouvement pour ces particules sont choisies de sorte que la somme des vitesses de ces particules redonne la vitesse de la vraie particule brownienne. Nous introduisons ensuite les différentes dynamiques et, en nous inspirant des travaux de V.Y. Chernyak et al. [62], nous retrouvons l'expression de la production totale d'entropie et des fonctionnelles d'action en terme du logarithme d'un rapport de probabilité. Nous soulignons comme dans le cas discret la signification des différentes contributions à la production totale d'entropie en termes de la part liée au forçage, celle due à la relaxation, ou encore celle provenant de la production d'entropie adiabatique, c.a.d. celle ayant lieu même lors d'une transition infiniment lente.

4.1 Probabilités de chemin

Dans ce paragraphe, nous construisons la probabilité de chemin à utiliser pour construire la production totale d'entropie. Nous nous inspirons pour cela de l'excellent travail de A.W.C. Lau et T.C. Lubensky dans la Ref. [112]. Nous détaillons cependant davantage l'obtention du jacobien associé au changement de variable permettant d'exprimer les probabilités de chemin à partir des probabilités des trajectoires de bruit.

Comme souligné précédemment, la probabilité du chemin $[x_\cdot]$ ne suffit pas à elle seule car elle ne contient que le bruit thermique total ressenti par la particule brownienne. Nous construisons donc un vecteur $\boldsymbol{x}_t$ ayant pour coordonnées les positions $x_t^{(\nu)}$ d'un nombre Ω de particules browniennes servant à conserver l'intégralité de l'information concernant les différents bruits provenant de chaque thermostat :

$$\boldsymbol{x}_t = \begin{pmatrix} x_t^{(1)} \\ \vdots \\ x_t^{(\nu)} \\ \vdots \\ x_t^{(\Omega)} \end{pmatrix} \tag{3.87}$$

Ces particules, indexées par ν comme les thermostats, n'ont aucune réalité physique mais la somme de leur position donne la position de la particule brownienne réelle en contact avec les différents thermostats

$$x_t = \sum_{\nu=1}^{\Omega} x_t^{(\nu)}. \tag{3.88}$$

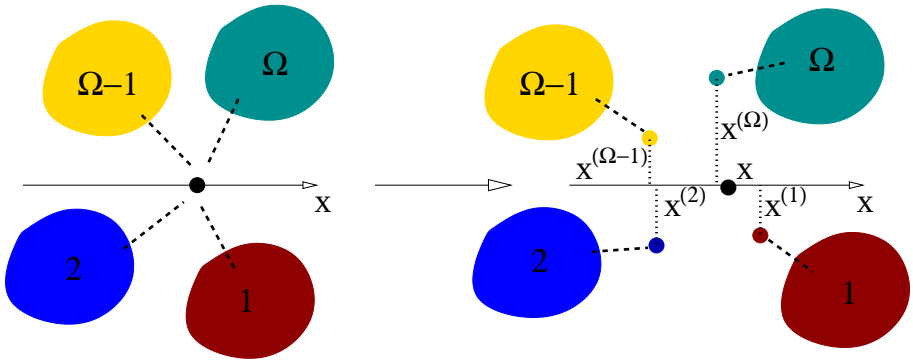


FIGURE 3.2 – À gauche, une seule particule de position x en contact avec plusieurs thermostats $\nu = 1, .., \Omega$. À droite, plusieurs particules imaginaires de position $x^{(\nu)}$ chacune en contact avec un thermostat ν différent et en interaction entre elles de telle sorte que la somme de leurs positions donne la position de la particule réelle x.

Nous introduisons Ω particules puisque Ω thermostats sont présents mais le but est bien d'étudier un problème à une dimension avec une unique particule en contact avec plusieurs bains thermiques. On note le chemin vectoriel associé au mouvement de l'ensemble des particules

$$[\boldsymbol{x}_\cdot] = \begin{bmatrix} x_\cdot^{(1)} \\ \vdots \\ x_\cdot^{(\nu)} \\ \vdots \\ x_\cdot^{(\Omega)} \end{bmatrix} \tag{3.89}$$

qui est bien le vecteur ayant pour composantes les chemins $[x_\cdot^{(\nu)}]$ de chaque particule. Ce chemin vectoriel est généré par les équations de Langevin couplées suivantes

$$\begin{cases} \dot{x}_t^{(1)} &= u_t^{(1)}(\sum_\nu x_t^{(\nu)}, h_t) + \eta_t^{(1)}\sqrt{2D_t^{(1)}}, \\ &\vdots \\ \dot{x}_t^{(\Omega)} &= u_t^{(\Omega)}(\sum_\nu x_t^{(\nu)}, h_t) + \eta_t^{(\Omega)}\sqrt{2D_t^{(\Omega)}}. \end{cases}$$

Puisque nous avons $\sum_\nu u_t^{(\nu)}(x, h_t) = u_t(x, h_t)$ et $\sum_\nu \eta_t^{(\nu)}\sqrt{2D_t^{(\nu)}} = \eta_t\sqrt{2D_t}$, nous remarquons que la vitesse de la particule brownienne réelle est effectivement donnée par $\dot{x}_t = \sum_\nu \dot{x}_t^{(\nu)}$. Nous choisissons de rendre initialement équiprobables toutes les configurations initiales $\boldsymbol{x}_0$ satisfaisant à $\sum_\nu x_0^{(\nu)} = x_0$. Remarquons que la solution du système d'équations différentielles stochastiques décrit complètement le problème d'une particule en contact avec plusieurs thermostats, c'est-à-dire que l'histoire de chacun des bruits ne sera pas oubliée dans la probabilité de chemin $\mathcal{P}[\boldsymbol{x}_\cdot]$. Pour obtenir cette probabilité, nous choisissons de représenter les chemins continus par une suite discrète de points mesurés à intervalle de temps régulier $\Delta\tau$ comme nous le faisions à l'appendice A du chapitre 1 dont nous reprenons ici les notations. Nous avons donc $[x_\cdot^{(\nu)}] = (x_0^{(\nu)}, x_1^{(\nu)}, \cdots, x_n^{(\nu)})$ où $x_i^{(\nu)}$ est la position de la particule ν au temps $t_i = i\Delta\tau$. On rappelle

qu'une équation de Langevin intégrée sur un temps $\Delta\tau$ nous donne une contrainte sur la position au temps t_{i+1} par rapport à celle au temps t_i. Cette contrainte est différente selon la convention Ito/Stratonovitch ($q = 0$ ou $q = 1/2$) choisi c'est pourquoi nous définissons, pour traiter les deux cas en parallèle, la fonction suivante

$$\phi_i^{(\nu)}(x_i^{(\nu)}, x_{i+1}^{(\nu)}) = x_i^{(\nu)} + u_{t_i}^{(\nu)}\left(\sum_\nu \left(x_i^{(\nu)} + q(x_{i+1}^{(\nu)} - x_i^{(\nu)})\right), h_{t_i}\right)\Delta\tau + dB_{t_i}^{(\nu)}\sqrt{2D_{t_i}^{(\nu)}}, \quad (3.90)$$

où le bruit intégré sur un pas de temps est $dB_t^{(\nu)} = \int_t^{t+\Delta\tau} \eta_t^{(\nu)} \mathrm{d}t$. Les probabilités de chemin issue des deux conventions pour le produit seront différentes. Nous définissons en général la probabilité de chemin en imposant qu'à chaque pas de temps les équations de Langevin doivent être vérifiées

$$\mathcal{P}[\boldsymbol{x}_\cdot] = p_0(\boldsymbol{x}_0)\prod_{i=0}^{n}\left\langle \prod_{\nu=1}^{\Omega}\delta\left(x_{i+1}^{(\nu)} - \phi_i^{(\nu)}(x_i^{(\nu)}, x_i^{(\nu)})\right)\right\rangle_{[h_\cdot]} \equiv \prod_{i=0}^{n} p(\boldsymbol{x}_{i+1}t_{i+1}|\boldsymbol{x}_i t_i)p_0(\boldsymbol{x}_0) \quad (3.91)$$

où nous avons utilisé l'hypothèse de Markov. D'autre part, nous pouvons écrire à l'ordre un en $\Delta\tau$ et en supposant que la position x_i et le bruit dB_{t_i} sont fixés que :

$$\delta\left(x_{i+1}^{(\nu)} - \phi_i^{(\nu)}(x_i^{(\nu)}, x_{i+1}^{(\nu)})\right) = \frac{1}{\partial_{x_{i+1}^{(\nu)}}\left[x_{i+1}^{(\nu)} - \phi_i(x_i^{(\nu)}, x_{i+1}^{(\nu)})\right]}\delta\left(x_{i+1}^{(\nu)} - \phi_i^{(\nu)}(x_i^{(\nu)}, x_i^{(\nu)})\right). \quad (3.92)$$

En effet, à bruits et positions donnés au temps t_i, il n'existe qu'une seule position $x_{i+1}^{(\nu)}$ vérifiant les équations de Langevin discrètes à l'ordre un et cette position est donnée par $\phi_i^{(\nu)}(x_i^{(\nu)}, x_i^{(\nu)})$, où nous soulignons bien que la seconde variable de cette fonction est identique à la première. Ainsi, nous pouvons écrire, puisque $\partial_{x_{i+1}^{(\nu)}}[x_{i+1}^{(\nu)} - \phi_i^{(\nu)}(x_i^{(\nu)}, x_{i+1}^{(\nu)})] \simeq 1 - q\Delta\tau\partial_x u_{t_i}^{(\nu)}(\sum_\nu x_i^{(\nu)}, h_{t_i})$, que le propagateur infinitésimal est donné par

$$p(\boldsymbol{x}_{i+1}t_{i+1}|\boldsymbol{x}_i t_i) = \left[1 - q\Delta\tau\partial_x u_{t_i}(x_i, h_{t_i})\right]\left\langle \prod_{\nu=1}^{\Omega}\delta\left(x_{i+1}^{(\nu)} - \phi_i^{(\nu)}(x_i^{(\nu)}, x_{i+1}^{(\nu)})\right)\right\rangle_{[h_\cdot]} \quad (3.93)$$

où nous avons pu sortir de la valeur moyenne le terme entre crochet puisque il ne dépend que de la position x_i qui est connue. Remarquons que nous avons choisi dans le second membre de faire apparaître la fonction $\phi_i^{(\nu)}(x_i^{(\nu)}, x_{i+1}^{(\nu)})$ et non plus $\phi_i^{(\nu)}(x_i^{(\nu)}, x_i^{(\nu)})$ ce qui permet de travailler avec les deux définitions du produit simultanément. Dans le cas où $q = 0$, le terme entre crochet vaut 1 et on a la convention Ito pour les produits. Dans le cas $q = 1/2$, il faudra prendre la définition Stratonovitch pour les produits qui apparaîtront éventuellement en effectuant la valeur moyenne des distributions de Dirac. On utilise à présent l'écriture de la distribution de Dirac dans l'espace de Fourier pour avoir

$$\delta(x_{j+1}^{(\nu)} - \phi_j^{(\nu)}(x_j^{(\nu)}, x_{j+1}^{(\nu)})) = \int_{-\infty}^{\infty}\frac{\mathrm{d}k_j^{(\nu)}}{2\pi}\exp\left[ik_j^{(\nu)}\left(\Delta x_j^{(\nu)} - u_{t_j}^{(\nu)}(x_j, h_{t_j})\Delta\tau - dB_{t_j}^{(\nu)}\sqrt{2D_{t_j}^{(\nu)}}\right)\right], \quad (3.94)$$

où nous avons posé $\Delta x_j^{(\nu)} = x_{j+1}^{(\nu)} - x_j^{(\nu)}$ et évalué la fonction $u_{t_j}^{(\nu)}$ en x_j simplement car cette fonction est déjà multipliée par une quantité d'ordre un en $\Delta\tau$. Les contributions au delà de cette ordre n'affecteront pas le résultat final. Calculer explicitement la moyenne de la distribution de

Dirac de l'équation précédente revient à moyenner sur le bruit gaussien $dB_{t_j}^{(\nu)}$ de moyenne nulle et de variance $\Delta\tau$. Nous utilisons donc

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{dB_{t_j}^{(\nu)}}{\sqrt{2\pi\Delta\tau}} \exp\left[-ik_j^{(\nu)} dB_{t_j}^{(\nu)} \sqrt{2D_{t_j}^{(\nu)}} - \frac{(dB_{t_j}^{(\nu)})^2}{2\Delta\tau}\right] = \exp\left[-\left(k_j^{(\nu)}\right)^2 D_{t_j}^{(\nu)} \Delta\tau\right], \tag{3.95}$$

pour moyenner chacun des modes $k_j^{(\nu)}$ de l'Eq. 3.94 sur le bruit :

$$\left\langle \delta\Big(x_{j+1}^{(\nu)} - \phi_j^{(\nu)}(x_j^{(\nu)}, x_{j+1}^{(\nu)})\Big)\right\rangle_{[h.]} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathrm{d}k_j^{(\nu)}}{2\pi} \exp\left[ik_j^{(\nu)}\Big(\Delta x_j^{(\nu)} - u_{t_j}^{(\nu)}(x_j, h_{t_j})\Delta\tau\Big) - \Big(k_j^{(\nu)}\Big)^2 D_{t_j}^{(\nu)} \Delta\tau\right]. \tag{3.96}$$

Notons que dans l'Eq. 3.93, l'indépendance des différents bruits $\eta_t^{(\nu)}$ permet d'exprimer la moyenne du produit comme le produit des moyennes de chaque distribution de Dirac. Ce faisant, en utilisant l'Eq.3.96 et en y réalisant l'intégrale gaussienne, nous obtenons le propagateur infinitésimal

$$p(\boldsymbol{x}_{i+1} t_{i+1} | \boldsymbol{x}_i t_i) = \prod_{\nu=1}^{\Omega} \frac{1}{\sqrt{4\pi D_{t_i}^{(\nu)} \Delta\tau}} \exp\left[-\frac{\Delta\tau}{4D_{t_i}^{(\nu)}} \left(\frac{\Delta x_i^{(\nu)}}{\Delta\tau} - u_{t_i}^{(\nu)}(x_i, h_{t_i})\right)^2 - q\Delta\tau\partial_x u^{(\nu)}(x_i, h_{t_i})\right]. \tag{3.97}$$

La probabilité de chemin est alors obtenue en passant à la limite continue

$$\mathcal{P}[\boldsymbol{x}_\cdot] = p_0(\boldsymbol{x}_0)\mathcal{Z} \exp\left(-\sum_\nu \int_0^\tau \mathrm{d}t\, \Lambda_t^{(\nu)}(\boldsymbol{x}_t, \dot{\boldsymbol{x}}_t, h_t)\right) \tag{3.98}$$

où nous avons défini la fonction

$$\Lambda_t^{(\nu)}(\boldsymbol{x}_t, \dot{\boldsymbol{x}}_t, h_t) = \frac{1}{4D_t^{(\nu)}} \left(\dot{x}_t^{(\nu)} - u_t^{(\nu)}(x_t, h_t)\right)^2 + q\partial_x u_t^{(\nu)}(x_t, h_t) \tag{3.99}$$

avec la signification du produit intervenant dans le carré à choisir entre Ito ou Stratonovitch selon la valeur de q choisie. La constante de normalisation $\mathcal{Z}$ de la probabilité de chemin est

$$\mathcal{Z} = \lim_{n\to\infty} \left(\prod_{i=0}^{n} \prod_{\nu=1}^{\Omega} \frac{1}{\sqrt{4\pi D_{t_i}^{(\nu)} \Delta\tau}}\right). \tag{3.100}$$

Il était important d'effectuer toutes ces étapes pour élaborer la probabilité de chemin pour plusieurs raisons : Tout d'abord cela nous a permis d'obtenir une expression de la constante de normalisation $\mathcal{Z}$. Nous allons effectuer des rapports de probabilités de chemin différentes et nous voulons être certain que ces constantes se compenseront l'une l'autre dans tous les cas. D'autre part, nous avions besoin de préciser la nature des probabilités de chemins qui vont intervenir dans la définition de la production totale d'entropie. Il est essentiel de constater que toute l'information sur l'histoire du système et de ces interactions avec les réservoirs est nécessaire pour évaluer la production totale d'entropie correctement. Nous verrons ceci dans la suite de ce chapitre. Enfin, nous voulons rappeler que ce calcul est plus complexe dans le cas où le coefficient de diffusion dépendant de l'espace mais toujours possible [112]. La fonction $\Lambda_t^{(\nu)}$ comprendra alors un grand nombre de termes supplémentaires.

4.2 Les différentes dynamiques

Tout comme dans le cas discret, nous définissons trois nouvelles dynamiques en plus de la dynamique directe décrite par l'Eq. 1.40 : la dynamique avec renversement du protocole $(-)$, la dynamique dual $(\wedge)$ et la dynamique duale avec renversement du protocole $(\overline{\wedge})$. Pour chacune d'elle, nous avons besoin de définir :

- Le générateur de l'évolution $\tilde{\mathcal{L}}_t^{h_t} \bullet = -\partial_x(\tilde{u}_t(x,h_t)\bullet) + \tilde{D}_t\partial_x^2\bullet$ apparaissant dans l'équation de Fokker-Planck associée à la dynamique modifiée par l'opération tilde.

- Les trois solutions $\tilde{\rho}_t(x)$, $\tilde{\pi}_t(x,h) = e^{-\tilde{\psi}_t(x,h)}$ et $\tilde{p}_t(x)$ des équations de Fokker-Planck générées respectivement par $\tilde{\mathcal{L}}_t$, $\tilde{\mathcal{L}}_t^h$ et $\tilde{\mathcal{L}}_t^{h_t}$.

- Les trois courants de probabilité associés à ces trois situations concernant le protocole h_t
  - $\tilde{\mathcal{J}}_t^0(x;\nu) = \tilde{\rho}_t(x)\tilde{u}_t^{(\nu)}(x) - \tilde{D}_t^{(\nu)}\partial_x\tilde{\rho}_t(x)$
  - $\tilde{\mathcal{J}}_t^h(x;\nu) = \tilde{\pi}_t(x,h)\tilde{u}_t^{(\nu)}(x,h) - \tilde{D}_t^{(\nu)}\partial_x\tilde{\pi}_t(x,h)$
  - $\tilde{J}_t(x;\nu) = \tilde{p}_t(x)\tilde{u}_t^{(\nu)}(x,h_t) - \tilde{D}_t^{(\nu)}\partial_x\tilde{p}_t(x)$

- Les probabilités de chemin $\tilde{\mathcal{P}}[\boldsymbol{x}_\cdot] = \tilde{p}_0(\boldsymbol{x}_0)\tilde{\mathcal{Z}}\exp\left(-\sum_\nu\int_0^\tau \mathrm{d}t\,\tilde{\Lambda}_t^{(\nu)}(\boldsymbol{x}_t,\dot{\boldsymbol{x}}_t,h_t)\right)$ donnant la probabilité pour le chemin $[\boldsymbol{x}_\cdot]$ d'être généré avec la dynamique tilde. La transformation tilde agit dans ce cas sur chacune des occurrences de $u_t^{(\nu)}$ et $D_t^{(\nu)}$ figurant dans les quantités $\Lambda_t^{(\nu)}$ et $\mathcal{Z}$.

Les conditions initiales pour chacune de ces trois dynamiques sont choisies exactement de la même manière que dans le cas discret. Nous résumons ces conditions dans la table 3.1.

4.2.1 Dynamique avec renversement du protocole

Comme dans le cas discret nous entendons sous les termes "renversement du protocole" le renversement complet du protocole vu par le système y compris le protocole sous-jacent donné par les temps mis en indices. Cela implique pour le terme convectif et pour le coefficient de diffusion

$$\left[\begin{array}{rl} \bar{u}_t^{(\nu)}(x,h_t) & = u_{\tau-t}^{(\nu)}(x,h_{\tau-t}), \\ \bar{D}_t^{(\nu)} & = D_{\tau-t}^{(\nu)}. \end{array}\right. \tag{3.101}$$

Le renversement du protocole est une involution pour le coefficient de diffusion ou le terme convectif. Il ne l'est toujours pas pour les probabilités de chemin sauf si le protocole renversé se termine par une évolution constante suffisamment longue pour que le système relaxe vers un régime forcé stationnaire ou périodique.

4.2.2 Dynamique duale

La dynamique duale est la dynamique ayant les courants de probabilité associés à chaque réservoir qui vérifient

$$\hat{\mathcal{J}}_t^{h_t}(x;\nu) = -\bar{\mathcal{J}}_{\tau-t}^{h_{\tau-t}}(x;\nu). \tag{3.102}$$

Le courant de probabilité accompagnant global, c'est-à-dire sommé sur tous les réservoirs, a donc exactement la même propriété. Nous souhaitons à présent connaître quelles seront les

termes intervenant dans les équations de Langevin qui correspondront à la dynamique duale. Pour ce faire, nous écrivons le terme convectif $\hat{u}_t^{(\nu)}(x,h_t)$ en terme du courant accompagnant, du coefficient de diffusion et de la distribution $\hat{\pi}_t$. En effet, nous avons

$$\hat{\mathcal{J}}_t^h(x;\nu)e^{\hat{\psi}_t(x,h)} = \hat{u}_t^{(\nu)}(x,h) - \hat{D}_t^{(\nu)}e^{\hat{\psi}_t(x,h)}\partial_x e^{-\hat{\psi}_t(x,h)}, \tag{3.103}$$

qui peut se réécrire en changeant de membre le second terme du second membre :

$$\hat{u}_t^{(\nu)}(x,h) = \hat{\mathcal{J}}_t^h(x;\nu)e^{\hat{\psi}_t(x,h)} - \hat{D}_t^{(\nu)}\partial_x\hat{\psi}_t(x,h). \tag{3.104}$$

Nous pouvons maintenant appliquer le renversement du courant de l'Eq. 3.102 et voir si des simplifications s'opèrent. Il existe effectivement une expression simple de $\hat{u}_t^{(\nu)}$ mais nous devons pour cela montrer que

$$\hat{\pi}_t(x,h_t) = \bar{\pi}_{\tau-t}(x,h_{\tau-t}) \tag{3.105}$$

en constatant que ces deux fonctions ont la même condition initiale par définition quand le renversement du protocole est une involution et vérifient la même équation différentielle :

$$(\partial_t\hat{\pi}_t)(x,h_t) = -\partial_x\hat{\mathcal{J}}_t^{h_t}(x) = \partial_x\bar{\mathcal{J}}_{\tau-t}^{h_{\tau-t}}(x) = -(\partial_{\tau-t}\pi_{\tau-t})(x,h_{\tau-t}) = (\partial_t\pi_{\tau-t})(x,h_{\tau-t}).$$

Nous utilisons à présent l'Eq. 3.104 où l'on effectue le renversement du courant défini à l'Eq. 3.102 :

$$\hat{u}_t^{(\nu)}(x,h_t) = -\bar{\mathcal{J}}_{\tau-t}^{h_{\tau-t}}(x;\nu)e^{\hat{\psi}_t(x,h_t)} - \hat{D}_t^{(\nu)}\partial_x\hat{\psi}_t(x,h_t). \tag{3.106}$$

On utilise à présent la définition du courant de la dynamique renversée pour écrire

$$\hat{u}_t^{(\nu)}(x,h_t) = -\left(\bar{\pi}_{\tau-t}(x,h_{\tau-t})\bar{u}_{\tau-t}^{(\nu)}(x,h_{\tau-t}) - \bar{D}_{\tau-t}^{(\nu)}\partial_x\bar{\pi}_{\tau-t}(x,h_{\tau-t})\right)e^{\hat{\psi}_t(x,h_t)} - \hat{D}_t^{(\nu)}\partial_x\hat{\psi}_t(x,h_t).$$

Alors, on obtient que la dynamique duale est générée à l'aide du terme convectif et du coefficient de diffusion suivants :

$$\left[\begin{array}{rl} \hat{u}_t^{(\nu)}(x,h_t) & = -u_t^{(\nu)}(x,h_t) - 2D_t^{(\nu)}\partial_x\hat{\psi}_t(x,h_t) \\ \hat{D}_t^{(\nu)} & = D_t^{(\nu)} \end{array}\right. \tag{3.107}$$

où la seconde équation est un choix que nous faisons par simplicité. Il est aisé de vérifier que la dualité est toujours une involution pour le terme convectif et le coefficient de diffusion. La dualité est toujours une involution pour les probabilités de chemin puisque nous avons toujours $\hat{\hat{p}}_0 = p_0$.

4.2.3 Dynamique duale avec renversement du protocole

On applique à présent le renversement du protocole sur la dynamique duale décrite à l'Eq. 3.107 et, à l'aide de l'Eq. 3.105, on obtient

$$\left[\begin{array}{rl} \hat{\hat{u}}_t^{(\nu)}(x,h_t) & = -u_{\tau-t}^{(\nu)}(x,h_{\tau-t}) - 2D_{\tau-t}^{(\nu)}\partial_x\psi_{\tau-t}(x,h_{\tau-t}) \\ \hat{\hat{D}}_t^{(\nu)} & = D_{\tau-t}^{(\nu)} \end{array}\right. \tag{3.108}$$

Encore une fois la dualité combinée au renversement du protocole est toujours une involution pour le terme convectif et le coefficient de diffusion et ne l'est pour les probabilités de chemin que si le protocole choisi permet $\bar{p}_\tau = p_0$.

4.3 Fonctionnelles d'action

Nous avons à présent toutes les informations nécessaires sur les différentes dynamiques pour pouvoir calculer dans le cas général la fonctionnelle d'action suivante :

$$\mathcal{A}[\boldsymbol{x}_\cdot] = \ln \frac{\mathcal{P}[\boldsymbol{x}_\cdot]}{\overset{*}{\widetilde{\mathcal{P}}}[\boldsymbol{x}^*_\cdot]} \tag{3.109}$$

où comme dans le cas discret l'étoile $(*)$ est une opération qui peut être un renversement ou l'identité. Plus précisément, lorsque l'étoile est un renversement et agit sur une trajectoires elle représente le renversement des trajectoires $[\boldsymbol{x}^*_\cdot] = [\bar{\boldsymbol{x}}_\cdot]$ où nous notons $\bar{\boldsymbol{x}}_t = \boldsymbol{x}_{\tau-t}$. Lorsque elle est toujours un renversement mais agit sur une probabilité de chemin $\mathcal{P}$, un coefficient de diffusion $D^{(\nu)}_t$ ou un terme convectif $u^{(\nu)}_t$, elle signifie dans ce cas le renversement du protocole. Lorsque l'on choisit que étoile est l'identité, elle n'a aucune action ni sur les trajectoires $[\boldsymbol{x}^*_\cdot] = [\boldsymbol{x}_\cdot]$ ni sur la dynamique. L'opération tilde $(\sim)$ pourra être ici l'identité ou la dualité $(\wedge)$. Nous n'aurons pas besoin d'autre transformation pour retrouver les trois observables suivantes introduites dans le cas discret : $\Delta S_{tot}, \Delta A_{na}$ et ΔB_a. Nous obtiendrons ΔA_a et ΔB_{na} à l'aide des relations : $\Delta \hat{A}_{na}[\boldsymbol{x}_\cdot] = \Delta B_{na}[\boldsymbol{x}_\cdot]$ et $\Delta \bar{B}_a[\bar{\boldsymbol{x}}_\cdot] = -\Delta A_a[\boldsymbol{x}_\cdot]$.

Nous cherchons maintenant à donner une expression explicite de la fonctionnelle d'action de l'Eq 3.109. Pour ce faire, nous constatons d'abord que le renversement des trajectoires anticommute avec la dérivation sur le temps

$$\bar{\dot{\boldsymbol{x}}}_t = \partial_{(\tau-t)}\boldsymbol{x}_{\tau-t} = -\partial_t \bar{\boldsymbol{x}}_t = -\dot{\bar{\boldsymbol{x}}}_t. \tag{3.110}$$

Ceci implique que l'action intervenant dans la probabilité de chemin $\bar{\mathcal{P}}[\bar{\boldsymbol{x}}_\cdot]$ peut s'écrire

$$\int_0^\tau \mathrm{d}t\, \bar{\Lambda}^{(\nu)}_t(\bar{\boldsymbol{x}}_t, \bar{\dot{\boldsymbol{x}}}_t, h_t) = \int_0^\tau \mathrm{d}t\, \Lambda^{(\nu)}_{\tau-t}(x_{\tau-t}\,, -\dot{\boldsymbol{x}}_{\tau-t}, h_{\tau-t}) = \int_0^\tau \mathrm{d}t\, \Lambda^{(\nu)}_t(x_t\,, -\dot{\boldsymbol{x}}_t, h_t). \tag{3.111}$$

Alors nous avons de façon générale la probabilité de chemin suivante

$$\overset{*}{\widetilde{\mathcal{P}}}[\boldsymbol{x}^*_\cdot] = \overset{*}{\widetilde{p}}_0(\boldsymbol{x}^*_0)\mathcal{Z} \exp\left(-\sum_\nu \int_0^\tau \mathrm{d}t\, \tilde{\Lambda}^{(\nu)}_t(\boldsymbol{x}_t, \overset{*}{\sigma}\dot{\boldsymbol{x}}_t, h_t)\right), \tag{3.112}$$

où nous avons introduit $\overset{*}{\sigma}$ le signe de la transformation étoile qui est donnée par $\overset{*}{\sigma} = \bar{\sigma} = -1$ si la transformation étoile est un renversement et $\overset{*}{\sigma} = \sigma = 1$ si étoile est l'identité. Notons que la constante de normalisation vérifie $\bar{\mathcal{Z}} = \widetilde{\mathcal{Z}} = \mathcal{Z}$ comme on peut le voir à l'aide de l'Eq. 3.100 et des définitions du coefficient de diffusion dans les différentes dynamiques. Pour calculer, la fonctionnelle d'action de l'Eq. 3.109, on s'intéresse à présent à la différence

$$\begin{aligned}
\Lambda^{(\nu)}_t(\boldsymbol{x}_t, \dot{\boldsymbol{x}}_t, h_t) - \tilde{\Lambda}^{(\nu)}_t(\boldsymbol{x}_t, \overset{*}{\sigma}\dot{\boldsymbol{x}}_t, h_t) &= \frac{1}{4D^{(\nu)}_t}\left(\dot{x}^{(\nu)}_t - u^{(\nu)}_t(x_t, h_t)\right)^2 + \frac{1}{2}\partial_x u^{(\nu)}_t(x_t, h_t) \\
&\quad - \frac{1}{4\tilde{D}^{(\nu)}_t}\left(\overset{*}{\sigma}\dot{x}^{(\nu)}_t - \tilde{u}^{(\nu)}_t(x_t, h_t)\right)^2 - \frac{1}{2}\partial_x \tilde{u}^{(\nu)}_t(x_t, h_t), \\
&= \frac{1}{4D^{(\nu)}_t}\Big[-2\left(u^{(\nu)}_t(x_t, h_t) - \overset{*}{\sigma}\tilde{u}^{(\nu)}_t(x_t, h_t)\right) \circ \dot{x}^{(\nu)}_t + u^{(\nu)}_t(x_t, h_t)^2 \\
&\quad - \tilde{u}^{(\nu)}_t(x_t, h_t)^2\Big] + \frac{1}{2}\partial_x\left[u^{(\nu)}_t(x_t, h_t) - \tilde{u}^{(\nu)}_t(x_t, h_t)\right],
\end{aligned}$$

dans le cas où nous avons choisi la convention Stratonovitch pour les probabilités de chemin. Nous introduisons à présent le signe $\tilde{\sigma}$ de la transformation tilde : Nous avons $\tilde{\sigma} = \hat{\sigma} = -1$ si tilde est la dualité et $\tilde{\sigma} = \sigma = 1$ si tilde est l'identité. Rappelons que nous supposons ici que tilde ne sera que l'une de ceux deux transformations. Dans ce cas, nous pouvons écrire que

$$\tilde{u}_t^{(\nu)}(x_t, h_t) = \tilde{\sigma} u_t^{(\nu)}(x_t, h_t) + (\tilde{\sigma} - 1) D_t^{(\nu)} \partial_x \hat{\psi}_t(x_t, h_t) \tag{3.113}$$

où nous avons utilisé la définition du terme convectif de l'Eq. 3.107. Dans ces circonstances, nous avons d'une part

$$u_t^{(\nu)}(x_t, h_t) - \overset{*}{\sigma} \tilde{u}_t^{(\nu)}(x_t, h_t) = (1 - \overset{*}{\sigma}\tilde{\sigma}) u_t^{(\nu)}(x_t, h_t) - \overset{*}{\sigma}(\tilde{\sigma} - 1) D_t^{(\nu)} \partial_x \hat{\psi}_t(x_t, h_t), \tag{3.114}$$

et d'autre part

$$\begin{aligned} \frac{1 - \tilde{\sigma}}{2} (\partial_t \ln \hat{\pi}_t)(x_t, h_t) &= \sum_\nu \frac{1}{4 D_t^{(\nu)}} \left[u_t^{(\nu)}(x_t, h_t)^2 - \tilde{u}_t^{(\nu)}(x_t, h_t)^2 \right] \\ &+ \sum_\nu \frac{1}{2} \partial_x \left[u_t^{(\nu)}(x_t, h_t) - \tilde{u}_t^{(\nu)}(x_t, h_t) \right], \end{aligned} \tag{3.115}$$

dont nous donnons la preuve à l'appendice B. Ainsi nous obtenons une expression générale de la fonctionnelle d'action

$$\begin{aligned} \mathcal{A}[\boldsymbol{x}_\cdot] &= \sum_\nu \int_0^\tau \mathrm{d}t \, \frac{\dot{x}_t^{(\nu)}}{2 D_t^{(\nu)}} \circ \left((1 - \overset{*}{\sigma}\tilde{\sigma}) u_t^{(\nu)}(x_t, h_t) - \overset{*}{\sigma}(\tilde{\sigma} - 1) D_t^{(\nu)} \partial_x \hat{\psi}_t(x_t, h_t) \right) \\ &+ \ln \frac{p_0(\boldsymbol{x}_0)}{\overset{*}{\widetilde{p}}_0(\boldsymbol{x}_0^*)} - \int_0^\tau \mathrm{d}t \, \frac{1 - \tilde{\sigma}}{2} (\partial_t \ln \hat{\pi}_t)(x_t, h_t), \end{aligned} \tag{3.116}$$

valide quand la transformation tilde ($\sim$) est la dualité ou l'identité et quand la transformation étoile ($*$) est l'identité ou le renversement du protocole (ou des trajectoires selon l'objet sur laquelle on l'applique).

4.4 Production totale d'entropie et théorème de fluctuations détaillé

Au premier chapitre, nous avions obtenu une définition de la production d'entropie en partant de la variation d'entropie de Shannon et en la séparant en deux contributions, la chaleur et la production totale d'entropie. Nous allons voir ici que, comme dans le cas discret, cette définition est compatible avec la définition proposée à l'Eq. 3.4 qui donne la production d'entropie totale en terme du logarithme de deux probabilités de chemin. On peut utiliser l'expression de la fonctionnelle d'action $\Delta\mathcal{A}[x_\cdot]$ du paragraphe précédent en choisissant que la transformation tilde est l'identité ($\tilde{\sigma} = 1$) et que la transformation étoile est le renversement des trajectoires et du protocole que l'on note avec une barre dans les deux cas ($\overset{*}{\sigma} = \bar{\sigma} = -1$). Nous obtenons directement :

$$\Delta S_{tot}[\boldsymbol{x}_\cdot] = \ln \frac{\mathcal{P}[\boldsymbol{x}_\cdot]}{\bar{\mathcal{P}}[\bar{\boldsymbol{x}}_\cdot]} = \ln \frac{p_0(x_0)}{\bar{p}_0(\bar{x}_0)} + \sum_\nu \int_0^\tau \mathrm{d}t \, \frac{\dot{x}_t^{(\nu)}}{D_t^{(\nu)}} \circ u_t^{(\nu)}(x_t, h_t). \tag{3.117}$$

où nous reconnaissons dans le second membre la somme de la production d'entropie stochastique et de la variation d'entropie dans les réservoirs. Comme énoncé dans le cas discret, si le protocole

est choisi de telle sorte que son renversement rend possible $\bar{\bar{p}}_0 = p_0$ alors nous avons le théorème de fluctuations détaillé

$$\ln \frac{P(\Delta S_{tot}[x_.] = \Delta S_{tot})}{\bar{P}(\Delta \bar{S}_{tot}[x_.] = -\Delta S_{tot})} = \Delta S_{tot}. \tag{3.118}$$

Dans le cas contraire, nous avons toujours la forme réduite du théorème de fluctuations détaillée de l'Eq. 3.48.

Remarquons que nous pouvons transformer l'Eq.3.117 pour obtenir la forme de la production totale d'entropie de l'Eq.1.48 du premier chapitre :

$$\begin{aligned} \Delta S_{tot}[\boldsymbol{x}_.] &= \sum_\nu \int_0^\tau \mathrm{d}t\ \dot{x}_t^{(\nu)} \circ \left(\frac{u_t^{(\nu)}(x_t)}{D_t^{(\nu)}} - \partial_x \ln p_t(x_t) \right) - \int_0^\tau \mathrm{d}t\ \partial_t (\ln p_t)(x_t), \quad (3.119) \\ &= \sum_\nu \int_0^\tau \mathrm{d}t\ \dot{x}_t^{(\nu)} \circ \frac{J_t(x_t;\nu)}{p_t(x_t) D_t^{(\nu)}} - \int_0^\tau \mathrm{d}t\ \partial_t (\ln p_t)(x_t). \quad (3.120) \end{aligned}$$

4.5 Fonctionnelles d'action adiabatique et non-adiabatique

Comme au paragraphe 3.4, nous définissons la fonctionnelle d'action adiabatique comme étant la production totale d'entropie qui serait obtenue pour un protocole h_t extrêmement lent. Remarquons encore une fois que nous ne faisons aucune hypothèse sur le protocole sous-jacent h_t^0. Dans ces circonstances, obtenir l'action adiabatique consiste à remplacer dans l'entropie totale de l'Eq. 3.117 la distribution de probabilité $p_t(x_t)$ par la distribution accompagnante $\pi_t(c, h_t)$. Ceci nous donne la fonctionnelle d'action adiabatique suivante

$$\Delta A_a[\boldsymbol{x}_.] = \underbrace{\sum_\nu \int_0^\tau \mathrm{d}t\ \dot{x}_t^{(\nu)} \circ \frac{\mathcal{J}_t^{h_t}(x_t;\nu)}{\pi_t(x_t,h_t) D_t^{(\nu)}}}_{\Delta S_a[\boldsymbol{x}_.]} + \underbrace{\int_0^\tau \mathrm{d}t\ \partial_t(\psi_t)(x_t,h_t)}_{\Delta \mathcal{T}[x_.]}, \tag{3.121}$$

où nous reconnaissons que le second terme du second membre est en fait la variation de trafic $\Delta\mathcal{T}[x_.]$. Le premier terme du second membre doit par conséquent être la production d'entropie adiabatique $\Delta S_a[\boldsymbol{x}_.]$. Notons que cette dernière contribution dépend de toute l'histoire des bruits tandis que la variation de trafic dépend seulement de la trajectoire de la particule brownienne réelle.

La contribution restante $\Delta A_{na} = \Delta S_{tot} - \Delta A_a$ est donc la fonctionnelle d'action non-adiabatique donnée par

$$\begin{aligned} \Delta A_{na}[\boldsymbol{x}_.] &= \sum_\nu \int_0^\tau \mathrm{d}t\ \dot{x}_t^{(\nu)} \circ \left(\frac{J_t(x_t;\nu)}{p_t(x_t) D_t^{(\nu)}} - \frac{\mathcal{J}_t^{h_t}(x_t;\nu)}{\pi_t(x_t,h_t) D_t^{(\nu)}} \right) - \int_0^\tau \mathrm{d}t\ \partial_t (\ln p_t)(x_t) - \Delta\mathcal{T}[x_.], \\ &\equiv \Delta S_{na}[\boldsymbol{x}_.] - \Delta\mathcal{T}[x_.]. \end{aligned} \tag{3.122}$$

Par définition, cette contribution s'annule dans la limite de forçage très lent.

4.6 Fonctionnelles d'action et théorème de fluctuations

Comme dans le cas discret, la fonctionnelle d'action non-adiabatique vérifie un théorème de fluctuations détaillé de la forme donnée à l'Eq.3.7. Nous avions trouvé également une autre fonctionnelle reliée à la fonctionnelle d'action adiabatique qui vérifiait un théorème de fluctuations

détaillé de cette forme en considérant les deux cas suivants :

$$\text{(A)} \quad \Delta S_{tot}[\boldsymbol{x}_.] = \ln \frac{\mathcal{P}[\boldsymbol{x}_.]}{\hat{\bar{\mathcal{P}}}[\bar{\boldsymbol{x}}_.]} + \ln \frac{\hat{\bar{\mathcal{P}}}[\bar{\boldsymbol{x}}_.]}{\bar{\mathcal{P}}[\bar{\boldsymbol{x}}_.]} \qquad \text{ou} \quad \text{(B)} \qquad \Delta S_{tot}[\boldsymbol{x}_.] = \ln \frac{\mathcal{P}[\boldsymbol{x}_.]}{\hat{\mathcal{P}}[\boldsymbol{x}_.]} + \ln \frac{\hat{\mathcal{P}}[\boldsymbol{x}_.]}{\bar{\mathcal{P}}[\bar{\boldsymbol{x}}_.]}. \quad (3.123)$$

Décomposition (A) de la production totale d'entropie - Nous cherchons à exprimer la fonctionnelle d'action non-adiabatique en terme du logarithme du rapport de deux probabilités de chemin. Nous utilisons pour cela le résultat de l'Eq. 3.116 avec la transformation étoile $(*)$ donnée par le renversement des trajectoires et du protocole $(-)$ et la transformation tilde $(\sim)$ donnée par la dualité $(\wedge)$. Ceci implique pour les signes des transformations tilde et étoile que $\tilde{\sigma} = -1$ et $\overset{*}{\sigma} = -1$. Nous concluons alors que

$$A_{na}[\boldsymbol{x}_.] = \ln \frac{\mathcal{P}[\boldsymbol{x}_.]}{\hat{\bar{\mathcal{P}}}[\bar{\boldsymbol{x}}_.]} = \ln \frac{p_0(x_0)}{\hat{\bar{p}}_0(\bar{x}_0)} - \sum_\nu \int_0^\tau \mathrm{d}t \; \dot{x}_t^{(\nu)} \circ \partial_x \hat{\psi}_t(x_t, h_t) - \int_0^\tau \mathrm{d}t \;\; (\partial_t \ln \hat{\pi}_t)(x_t, h_t) \quad (3.124)$$

Pour retrouver la forme de l'Eq. 3.122 pour la fonctionnelle d'action non-adiabatique, nous remarquons que les fonctions ψ_t et $\hat{\psi}_t$ ont le même gradient

$$\partial_x \psi_t(x, h_t) = \partial_x \hat{\psi}_t(x, h_t). \quad (3.125)$$

comme on peut le constater à l'aide des Eqs. 3.107-3.108 et du fait que $u_t^{(\nu)}(x, h_t) + \hat{u}_t^{(\nu)}(x, h_t) = u_t^{(\nu)}(x, h_t) + \hat{\bar{u}}_{\tau-t}^{(\nu)}(x, h_{\tau-t})$. Ainsi la fonctionnelle d'action non-adiabatique devient

$$A_{na}[\boldsymbol{x}_.] = \sum_\nu \int_0^\tau \mathrm{d}t \; \dot{x}_t^{(\nu)} \circ \partial_x \ln \frac{\pi_t(x_t, h_t)}{p_t(x_t)} - \int_0^\tau \mathrm{d}t \;\; (\partial_t \ln p_t)(x_t) + \Delta \hat{\mathcal{T}}[x_.].$$

Il ne reste plus qu'à utiliser $\hat{\Delta}\mathcal{T}[x_.] = -\Delta\mathcal{T}[x_.]$, l'anti-symétrie du trafic par la transformation de dualité donnée à l'Eq. 3.146 de l'appendice B, combiné avec le fait que

$$\ln \frac{\pi_t(x_t, h_t}{p_t(x_t)} = \frac{J_t(x_t; \nu)}{p_t(x_t) D_t^{(\nu)}} - \frac{\mathcal{J}_t^{h_t}(x_t; \nu)}{\pi_t(x_t, h_t) D_t^{(\nu)}}$$

pour retrouver la fonctionnelle d'action non-adiabatique de l'Eq.3.122. Nous avons donc montré que cette quantité s'écrit comme le le logarithme d'un rapport de deux probabilités de chemin. Comme c'est le cas aussi pour ΔS_{tot}, ceci l'est aussi pour ΔA_a par définition et nous avons

$$\Delta A_a[\boldsymbol{x}_.] = \ln \frac{\hat{\bar{\mathcal{P}}}[\bar{\boldsymbol{x}}_.]}{\bar{\mathcal{P}}[\bar{\boldsymbol{x}}_.]}. \quad (3.126)$$

Notons qu'à l'aide des Eqs.3.124-3.125 et 3.146, on peut écrire que $\Delta A_{na} = \Delta S_b + \mathcal{Y}$ et que, lorsque le terme de bord s'annule, on a alors le théorème de fluctuations détaillé suivant

$$\ln \frac{P(\mathcal{Y}[x_.] = \mathcal{Y})}{\hat{\bar{P}}(\hat{\bar{\mathcal{Y}}}[x_.] = -\mathcal{Y})} = \mathcal{Y}, \quad (3.127)$$

puisque la symétrie $\hat{\bar{\mathcal{Y}}}[\bar{x}_.] = \mathcal{Y}[x_.]$ est alors vérifiée.

Décomposition (B) de la production totale d'entropie - On s'intéresse à présent au premier terme de l'Eq. 3.123B. On peut l'obtenir directement à partir de l'Eq. 3.116 en choisissant que

la transformation tilde ($\sim$) est donnée par la dualité et que la transformation étoile ($*$) est le renversement du protocole ou des trajectoires ($-$). Ce choix implique que $\tilde{\sigma} = -1$ et $\overset{*}{\sigma} = 1$ et donc que

$$\begin{aligned} B_a[\boldsymbol{x}_\cdot] &= \ln \frac{\mathcal{P}[\boldsymbol{x}_\cdot]}{\hat{\mathcal{P}}[\boldsymbol{x}_\cdot]} = \sum_\nu \int_0^\tau \mathrm{d}t \; \frac{\dot{x}_t^{(\nu)}}{D_t^{(\nu)}} \circ \Big(u_t^{(\nu)}(x_t, h_t) + D_t^{(\nu)} \partial_x \hat{\psi}_t(x_t, h_t) \Big) + \Delta \hat{\mathcal{T}}[x_\cdot], \\ &= \sum_\nu \int_0^\tau \mathrm{d}t \; \frac{\dot{x}_t^{(\nu)}}{D_t^{(\nu)}} \circ \frac{\mathcal{J}_t^{h_t}(x_t, \nu)}{\pi_t(x_t, h_t)} - \int_0^\tau \mathrm{d}t \; (\partial_t \ln \hat{\pi}_t)(x_t, h_t) = \Delta S_a[\boldsymbol{x}_\cdot] - \Delta \mathcal{T}[x_\cdot], \end{aligned}$$

où nous avons utilisé la définition du courant accompagnant et la propriété de l'Eq. 3.125 ainsi que l'anti-symétrie par dualité de la variation de trafic pour passer de la première à la seconde ligne. Une telle écriture de la fonctionnelle $\Delta B_a[\boldsymbol{x}_\cdot]$ permet d'avoir le théorème de fluctuations détaillé

$$\ln \frac{P(\Delta B_a[\boldsymbol{x}_\cdot] = \Delta B_a)}{\hat{P}(\Delta \hat{B}_a[\boldsymbol{x}_\cdot] = -\Delta B_a)} = \Delta B_a. \tag{3.128}$$

Notons que pour obtenir la production totale d'entropie, nous avons en complément de ΔB_a la fonctionnelle d'action $\Delta B_{na} = \Delta S_{tot} - \Delta B_a$ qui est donnée par

$$\Delta B_{na} = \ln \frac{\hat{\mathcal{P}}[\boldsymbol{x}_\cdot]}{\overline{\mathcal{P}}[\bar{\boldsymbol{x}}_\cdot]}. \tag{3.129}$$

4.7 Théorèmes de fluctuations intégraux

Nous pourrions comme dans le cas discret établir une équation de Fokker-Planck pour la probabilité d'être à une position $\boldsymbol{x}_t$ au temps t en ayant accumulé une certaine production d'entropie ou tout autre observable, obtenir ainsi les fonctions génératrices de la production totale d'entropie ou des fonctionnelles d'action et conclure à l'existence de théorèmes de fluctuations intégraux. Comme nous avons déjà illustré cette méthode dans le cas discret et que les théorèmes de fluctuations intégraux s'obtiennent directement à partir des définitions des observables concernées, nous savons que les fonctions génératrices vérifient

$$G_t^{S_{tot}}(x, -1) = p_t(x) = \left\langle \delta(x - x_t) e^{-\Delta S_{tot}[\boldsymbol{x}_\cdot]} \right\rangle_{[h_\cdot]}, \tag{3.130}$$

$$G_t^{A_{na}}(x, -1) = p_t(c) = \left\langle \delta(x - x_t) e^{-\Delta A_{na}[\boldsymbol{x}_\cdot]} \right\rangle_{[h_\cdot]}, \tag{3.131}$$

$$G_t^{B_a}(x, -1) = \hat{p}_t(c) = \left\langle \delta(x - x_t) e^{-\Delta B_a[\boldsymbol{x}_\cdot]} \right\rangle_{[h_\cdot]}. \tag{3.132}$$

5 Quelques cas limites des théorèmes de fluctuations

Dans cette section, nous discutons quelques conséquences des théorèmes de fluctuations obtenus précédemment. Nous supposons ici que le forçage commence au temps $t_{di} > 0$ et se termine au temps $t_{df} < \tau$ pour une durée totale égale à $t_d = t_{df} - t_{di}$.

5.1 Référence stationnaire ou forçage lent

- Quand $\pi_t(c, h)$ relaxe très vite vers l'état stationnaire (sur une échelle de temps de l'ordre de τ_{st} telle que $\tau_{st} \ll \tau$ et $\tau_{st} \ll t_d$), on retrouve grâce aux Eqs. 3.50 et Eq. 3.54 la définition usuelle des contributions adiabatique et non-adiabatique de la production totale

d'entropie. Dans ce cas, $\Delta\mathcal{T} = 0$, et il en résulte que les Eqs. 3.61 et 3.66 deviennent les théorèmes de fluctuations détaillés satisfaits respectivement par les production d'entropie non-adiabatique et adiabatique [102].

- Le théorème de fluctuations détaillé pour la fonctionnelle d'action non-adiabatique n'est vérifié que pour des transitions entre états permanents. Nous entendons par état permanent la situation où le système est forcé périodiquement ou de façon stationnaire de telle sorte que le système atteint un état périodique ou stationnaire. Une telle situation survient lorsque le temps τ est tel que $\tau - t_d \gg \tau_r$ où τ_r est le temps de relaxation de $p_t(c, [h_t])$ vers $\pi_t(c, h_t)$. Dans ce cas, le terme de bord ΔS_b s'annule. Alors, $\mathcal{Y} = \Delta A_{na}$ vérifie une relation de fluctuations détaillée de la forme de l'Eq. 3.7. Cependant, la version intégrale de ce théorème est toujours valide et nous avons toujours

$$\left\langle e^{-\Delta A_{na}[c_\cdot]} \right\rangle = 1. \tag{3.133}$$

- Dans la limite d'un forçage lent $\dot{h}_t \simeq 0$, qui peut survenir sans pour autant que $\pi_t(c, h)$ ait relaxée vers une distribution stationnaire, la contribution liée au forçage $\mathcal{Y}[c_\cdot]$ de la production d'entropie s'annule. De plus, le terme de bord ΔS_b disparaît également car dans ce cas $p_t(c, [h_t])$ relaxe vers $\pi_t(c, h)$. Ainsi, dans la limite de forçage lent, nous avons $\Delta A_{na} = 0$ comme attendu. Ceci a deux autres conséquence : Tout d'abord nous avons que $\mathcal{P}[c_\cdot] = \hat{\bar{\mathcal{P}}}[\bar{c}]$ ou, en d'autres termes, la dualité et le renversement total se compense l'un l'autre exactement. Une autre conséquence est que $\Delta A_a = \Delta B_a = \Delta S_{tot}$, ce qui implique que $\Delta\mathcal{T} = 0$ bien que $\pi_t(c, h)$ soit dépendant du temps. Cette annulation de la variation de trafic dans la limite de forçage lent nous semble importante et non triviale. Enfin, il est à noter que dans cette limite, le théorème de fluctuations pour la production totale d'entropie de l'Eq. 3.47 coïncide avec celui pour la fonctionnelle ΔB_a, cf. Eq. 3.66.

5.2 Une relation de fluctuations détaillée pour la chaleur

Une relation de fluctuations détaillée pour la chaleur a été vérifiée expérimentalement dans la Réf. [103] pour le cas d'un système vérifiant une dynamique de Langevin linéaire en contact avec un bain non-stationnaire markovien. Une relation de fluctuations similaire pour la chaleur échangée entre deux thermostats a déjà été obtenue pour des systèmes à dynamique déterministe [113]. La relation de la Réf. [103] provient en fait d'un avatar de la relation de fluctuations pour la production d'entropie totale. En effet, pour l'obtenir, il faut définir une observable qui est la somme de la variation d'entropie du réservoir et d'une quantité similaire à la variation d'entropie stochastique du système. La linéarité permet d'écrire cette dernière quantité proportionnellement à la chaleur échangée et donc le tout comme le produit de la chaleur et d'une température effective. Dans l'expérience présentée par J. R. Gomez-Solano et ses collaborateurs, le protocole appliqué est constant dans le temps. Seule la condition initiale rend le système hors de l'équilibre. Celle-ci est produite par la variation brutale de la température du bain thermique à l'aide du changement de la puissance délivrée par le laser piégeant la particule brownienne. Cette particule, une fois la température brutalement changée ne voit plus qu'un piège harmonique de raideur h indépendante du temps. Ce protocole est donc trivialement invariant par renversement du protocole. Les expériences directes et renversée ne diffèrent donc que par leurs conditions initiales. Cette différence est malgré tout importante car elle empêche

l'existence d'une relation de fluctuations standard pour la production totale d'entropie. On peut cependant introduire la nouvelle observable suivante

$$\Delta\mathcal{A}[x_\cdot]_t^\tau = \ln \frac{\mathcal{P}[x_\cdot|x_t]_t^\tau p_t(x_t)}{\mathcal{P}[\bar{x}_\cdot|\bar{x}_t]_0^{\tau-t} p_t(\bar{x}_0)} \tag{3.134}$$

proche mais différente de la production totale d'entropie évaluée entre les temps t et τ. Puisque nous avons $\bar{\mathcal{P}}[x_\cdot|x_t]_t^\tau = \mathcal{P}[x_\cdot|x_t]_t^\tau$ dans ce cas précis où le protocole est indépendant du temps, la différence provient uniquement du choix de la condition initiale de la probabilité de chemin au dénominateur. Notons que la trajectoire $[\bar{x}_\cdot|\bar{x}_t]_0^{\tau-t}$ est celle qui commence à la position x_τ et qui se termine à la position x_t, c.a.d. la trajectoire $[x_\cdot|x_t]_t^\tau$ renversée dans le temps. La quantité $\Delta\mathcal{A}[x_\cdot]_t^\tau$ ne dépend donc bien que de la fin de la trajectoire $[x_\cdot]$ sur une durée allant de t à τ. Avec ce choix d'observable obtenue comme le logarithme du rapport des probabilités de deux morceaux de trajectoire, nous remarquons que la symétrie $\Delta\mathcal{A}[\bar{x}_\cdot]_0^{\tau-t} = -\Delta\mathcal{A}[x_\cdot]_t^\tau$ est satisfaite. Ainsi, $\Delta\mathcal{A}$ vérifie une relation de fluctuations du type

$$\ln \frac{P(\Delta\mathcal{A}[x_\cdot]_t^\tau = \Delta\mathcal{A})}{P(\Delta\mathcal{A}[x_\cdot]_t^\tau = -\Delta\mathcal{A})} = \Delta\mathcal{A}. \tag{3.135}$$

Il nous reste maintenant à justifier que cette quantité $\Delta\mathcal{A}$ est proportionnelle à la chaleur. Nous rappelons que nous avons donné à l'Eq. 3.117 la production totale d'entropie en termes de la variation d'entropie dans les réservoirs et de la variation d'entropie stochastique. Cette dernière provient des termes de bords, c.a.d des distributions de probabilité de la première position des trajectoires. La variation d'entropie dans les réservoirs provenait quand à elle du logarithme du rapport des probabilités de chemin conditionnelle, exactement comme dans $\Delta\mathcal{A}[x_\cdot]_t^\tau$. Nous avons donc ici $\Delta\mathcal{A}_t = \Delta S_r[x_\cdot]_t^\tau + \ln p_t(x_t)/p_t(x_\tau)$. En adaptant l'Eq. 3.117 au cas d'une particule dans un potentiel harmonique en contact avec un unique thermostat à température $\beta = 1/T$ et en modifiant de façon appropriée le terme de bord, nous avons

$$\Delta\mathcal{A}[x_\cdot]_t^\tau = \ln \frac{p_t(x_t)}{p_t(x_\tau)} - h\beta \int_t^\tau \mathrm{d}\tau\, \dot{x}_\tau \circ x_\tau = \ln \frac{p_t(x_t)}{p_t(x_\tau)} - \frac{h\beta}{2}\left(x_\tau^2 - x_t^2\right). \tag{3.136}$$

L'équation de Langevin étant linéaire, nous connaissons la distribution de probabilité p_t à condition que la position à $t = 0$ soit une variable aléatoire gaussienne. Ceci est vérifié puisque avant la variation brutale de température, le système est à l'équilibre. La distribution p_t est donc également une distribution gaussienne de moyenne nulle et de variance $\sigma_x^2(t)$. La dépendance en temps de cette variance provient du fait que le système est hors de l'équilibre est relaxe vers la distribution d'équilibre à la température finale de l'expérience. Nous avons alors

$$\Delta\mathcal{A}[x_\cdot]_t^\tau = -\frac{x_t^2}{2\sigma_x^2(t)} + \frac{x_\tau^2}{2\sigma_x^2(t)} - \frac{h\beta}{2}\left(x_\tau^2 - x_t^2\right) = \frac{h}{2}\left(x_\tau^2 - x_t^2\right)\left(\frac{1}{h\sigma_x^2(t)} - \beta\right) \tag{3.137}$$

où nous reconnaissons le produit de l'inverse d'une température effective $\Delta\beta_{t,\tau} = \frac{1}{h\beta\sigma_x^2(t)} - 1$ et de la chaleur normalisée $q_{t,\tau} = \beta h(x_\tau^2 - x_t^2)/2$, qui est ici proportionnelle à la variation d'énergie interne du système puisque nous n'avons réalisé aucun travail lors de l'expérience. La chaleur vérifie donc une relation de fluctuations dans ce cas très particulier d'une équation de Langevin linéaire avec un protocole sur la constante de raideur indépendant du temps (cf. figure 3.3).

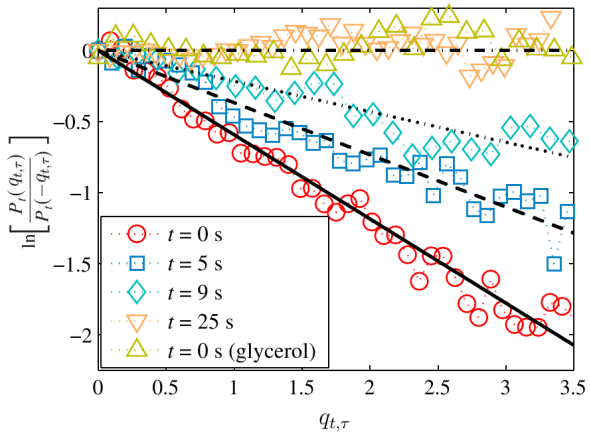


FIGURE 3.3 – Relation de fluctuations pour la chaleur normalisée $q_{t,\tau}$ accumulée entre les temps t et τ. La pente correspond à la température effective du système hors de l'équilibre. Cette figure est tirée de la Ref. [103] publiée par J.R. Gomez-Solano et al.

Conclusion

Nous avons étudié dans ce chapitre la notion de production d'entropie pour des processus stochastiques mis hors de l'équilibre aussi bien par leur préparation initiale que par un forçage ou par la présence de plusieurs réservoirs. Nous avons vu que cette production d'entropie écrite en terme du logarithme d'un rapport de deux probabilités de chemin redonne effectivement la production d'entropie que nous avions obtenue au premier chapitre à condition que tous les degrés de liberté du système soient correctement décrits dans les probabilités de chemin considérées. Ces définitions forment alors un ensemble cohérent en faveur de l'utilisation de l'entropie stochastique pour la description des systèmes hors de l'équilibre même si certaines propriétés d'équilibre attendues pour une entropie sont perdues hors de l'équilibre. Nous avons ensuite séparé les différentes contributions à la production totale d'entropie dans un système de référence non-stationnaire subissant de plus un forçage. Deux types de séparations des contributions à la production totale d'entropie ont été discutés. La première séparation est la plus physique puisque l'un des termes obtenus est la production totale d'entropie dans la limite d'un forçage lent, tandis que l'autre provient du forçage et d'un terme de bord en temps. La seconde séparation permet d'obtenir un FT pour la généralisation de la production d'entropie adiabatique au cas d'un processus de référence non-stationnaire. Il n'est cependant pas possible de scinder la production totale d'entropie en deux contributions vérifiant toutes deux des théorèmes de fluctuations détaillés de type Crooks comme cela est possible quand l'état de référence est stationnaire. Nous aurions pu formellement écrire de telles relations de fluctuations mais elles n'auraient plus contenu aucune référence à la dynamique directe qui est pourtant la dynamique que l'on cherche à étudier. Finalement, nous avons discuté une relation de fluctuations détaillée pour la chaleur dans le cadre d'une dynamique de Langevin linéaire.

La force des relations de fluctuations réside dans la possibilité d'obtenir des informations sur des propriétés d'équilibre ou sur la dynamique directe à partir d'expériences réalisées avec

des systèmes dont la dynamique est modifiée de façon appropriée. On note que, au delà de la complexité d'une telle démarche, cet angle d'attaque de la physique statistique hors d'équilibre est relativement courant : On peut par exemple chercher quel sera le système qui a pour état d'équilibre l'état hors de l'équilibre d'un système donné [40, 114] ou de façon semblable, si on dispose d'une distribution de probabilité donnée, quel est le système qui aura cette distribution comme distribution stationnaire [35].

Dans le prochain chapitre, à l'aide des fonctionnelles d'action que nous avons introduites, nous discutons une forme de la seconde loi valide pour des transitions entre états non-stationnaires. Nous allons voir que lorsqu'un système non-stationnaire de référence est parfaitement connu, nous connaissons alors une borne inférieure pour les différentes productions d'entropie.

6 Appendice

A Théorèmes de fluctuations pour les distributions de probabilité jointes

Une façon d'unifier les relations de fluctuations dans un même formalisme est de considérer des relations de fluctuations détaillées pour des distributions de probabilité jointes d'observables dont la somme est la production totale d'entropie [40, 111]. Nous appliquons ici brièvement ces idées au cas d'une observable $\Delta\mathcal{A}$ de la forme de l'Eq. 3.5. Nous supposons que cette observable peut être décomposée en une somme contenant m quantités qui sont anti-symétriques par rapport à l'action de la transformation tilde et de la transformation étoile : $\Delta\mathcal{A} = \sum_{i=1}^{m} \Delta\mathcal{A}_i$, avec $\Delta\tilde{\mathcal{A}}_i[c^*] = -\Delta\mathcal{A}_i[c_.]$ pour $i = 1..m$. Nous avons maintenant

$$\begin{aligned} P(\Delta\mathcal{A}_1[c_.] = \Delta\mathcal{A}_1, .., \Delta\mathcal{A}_m[c_.] = \Delta\mathcal{A}_m) &= \sum_{[c_.]} \prod_{i=1}^{m} \delta(\Delta\mathcal{A}_i - \Delta\mathcal{A}_i[c_.])\mathcal{P}[c_.], \\ &= \sum_{[c^*]} \prod_{i=1}^{m} \delta(\Delta\mathcal{A}_i + \Delta\tilde{\mathcal{A}}_i[c^*]) \exp(\Delta\mathcal{A})\, \tilde{\mathcal{P}}[c^*], \\ &= e^{\Delta\mathcal{A}} \tilde{P}(\Delta\tilde{\mathcal{A}}_1[c_.] = -\Delta\mathcal{A}_1, .., \Delta\tilde{\mathcal{A}}_m[c_.] = -\Delta\mathcal{A}_m). \end{aligned} \tag{3.138}$$

où la probabilité $\tilde{P}$ est défini par

$$\tilde{P}(\Delta\tilde{\mathcal{A}}_1[c_.] = \Delta\mathcal{A}_1, .., \Delta\tilde{\mathcal{A}}_m[c_.] = \Delta\mathcal{A}_m) = \sum_{[c_.]} \tilde{\mathcal{P}}[c_.] \prod_{i=1}^{n} \delta(\Delta\mathcal{A}_i - \Delta\tilde{\mathcal{A}}_i[c_.]).$$

Dans le cas où l'on décompose ΔS_{tot} en deux parties ΔS_{na} et ΔS_a, nous avons

$$\ln \frac{P(\Delta S_a[c_.] = \Delta S_a, \Delta S_{na}[c_.] = \Delta S_{na})}{\bar{P}(\Delta \bar{S}_a[c_.] = -\Delta S_a, \Delta \bar{S}_{na}[c_.] = -\Delta S_{na})} = \Delta S_a + \Delta S_{na}. \tag{3.139}$$

Nous pouvons aussi appliquer la même idée à la décomposition $\Delta A_{na} = \Delta S_{na} - \Delta\mathcal{T}$ obtenue à l'Eq. 3.54. Puisque, ΔS_{na} et $\Delta\mathcal{T}$ sont tous deux anti-symétriques sous l'action combinée de la dualité et du renversement total ($\Delta\hat{\bar{S}}_{na}[\bar{c}] = -\Delta S_{na}[c_.]$ et $\Delta\hat{\bar{\mathcal{T}}}[\bar{c}] = -\Delta\mathcal{T}[c_.]$), nous avons

$$\ln \frac{P(\Delta\mathcal{T}[c_.] = \Delta\mathcal{T}, \Delta S_{na}[c_.] = \Delta S_{na})}{\hat{\bar{P}}(\Delta\hat{\bar{\mathcal{T}}}[c_.] = -\Delta\mathcal{T}, \Delta\hat{\bar{S}}_{na}[c_.] = -\Delta S_{na})} = \Delta S_{na} - \Delta\mathcal{T}. \tag{3.140}$$

De la même manière, il existe un théorème de fluctuations détaillé associé à la décomposition $\Delta B_a = \Delta S_a - \Delta\mathcal{T}$ puisque ΔS_a et $\Delta\mathcal{T}$ sont tous deux anti-symétriques sous la dualité ($\Delta\hat{S}_a[c] = -\Delta S_a[c_.]$ and $\Delta\hat{\mathcal{T}}[c_.] = -\Delta\mathcal{T}[c_.]$). Alors, nous avons

$$\ln \frac{P(\Delta\mathcal{T}[c_.] = \Delta\mathcal{T}, \Delta S_a[c_.] = \Delta S_a)}{\hat{P}(\Delta\hat{\mathcal{T}}[c_.] = -\Delta\mathcal{T}, \Delta\hat{S}_a[c_.] = -\Delta S_a)} = \Delta S_a - \Delta\mathcal{T}. \tag{3.141}$$

Il est important de remarquer que si les distributions jointes satisfont ces relations, cela n'implique pas que les distributions marginales vérifient les mêmes symétries.

B Variation de trafic duale et preuve d'une égalité utile

Dans cette appendice, nous prouvons dans le cadre des processus de diffusion que la variation de trafic dans la dynamique duale est l'opposé du trafic de la dynamique directe. Nous prouvons au passage l'égalité suivante, où l'opération tilde peut être la dualité ou l'identité,

$$\begin{aligned}\frac{1-\tilde{\sigma}}{2}(\partial_t \ln \hat{\pi}_t)(x_t,h_t) &= \sum_\nu \frac{1}{4D_t^{(\nu)}}\left[u_t^{(\nu)}(x_t,h_t)^2 - \tilde{u}_t^{(\nu)}(x_t,h_t)^2\right] \\ &+ \sum_\nu \frac{1}{2}\partial_x\left[u_t^{(\nu)}(x_t,h_t) - \tilde{u}_t^{(\nu)}(x_t,h_t)\right], \end{aligned} \tag{3.142}$$

Cette égalité est vérifié lorsque l'opération tilde est l'identité puisque alors $\tilde{\sigma}=1$ et $\tilde{u}_t^{(\nu)} = u_t^{(\nu)}$. Lorsque tilde est l'opération de dualité, nous pouvons tout d'abord, à l'aide de l'Eq. 3.113, expliciter la différence des carrés des termes convectifs de la dynamique directe et de la dynamique duale :

$$u_t^{(\nu)}(x_t,h_t)^2 - \tilde{u}_t^{(\nu)}(x_t,h_t)^2 = -2\tilde{\sigma}(\tilde{\sigma}-1)u_t^{(\nu)}(x_t,h_t)D_t^{(\nu)}\partial_x\hat{\psi}_t(x_t,h_t) - \left((\tilde{\sigma}-1)D_t^{(\nu)}\partial_x\hat{\psi}_t(x_t,h_t)\right)^2$$

Ainsi, nous avons pour le premier terme du membre de droite de l'Eq. 3.142

$$\frac{1}{4D_t^{(\nu)}}\left[u_t^{(\nu)}(x_t,h_t)^2 - \tilde{u}_t^{(\nu)}(x_t,h_t)^2\right] = -\frac{1-\tilde{\sigma}}{2}\left[u_t^{(\nu)}(x_t,h_t)\partial_x\hat{\psi}_t(x_t,h_t) + D_t^{(\nu)}\left(\partial_x\hat{\psi}_t(x_t,h_t)\right)^2\right]. \tag{3.143}$$

D'autre part, à l'aide de l'Eq. 3.113, on peut écrire que

$$\frac{1}{2}\partial_x\left[u_t^{(\nu)}(x_t,h_t) - \tilde{u}_t^{(\nu)}(x_t,h_t)\right] = \frac{1-\tilde{\sigma}}{2}\partial_x\left(u_t^{(\nu)}(x_t,h_t) + D_t^{(\nu)}\partial_x\hat{\psi}_t(x_t,h_t)\right) \tag{3.144}$$

Il reste à constater que

$$\begin{aligned}(\partial_t \ln\hat{\pi}_t)(x_t,h_t) &= -e^{\hat{\psi}_t(x_t,h_t)}\partial_x\hat{\mathcal{J}}_t^{h_t}(x_t) \;=\; e^{\bar{\psi}_{\tau-t}(x_t,h_{\tau-t})}\partial_x\bar{\mathcal{J}}_{\tau-t}^{h_{\tau-t}}(x_t), \\ &= e^{\bar{\psi}_{\tau-t}(x_t,h_{\tau-t})}\partial_x\left[\left(\bar{u}_{\tau-t}(x_t,h_{\tau-t}) + \bar{D}_{\tau-t}\partial_x\bar{\psi}_{\tau-t}(x_t,h_{\tau-t})\right)e^{-\bar{\psi}_{\tau-t}(x_t,h_{\tau-t})}\right], \\ &= -\left(u_t(x_t,h_t) + D_t\partial_x\hat{\psi}_t(x_t,h_t)\right)\partial_x\hat{\psi}_t(x_t,h_t) + \partial_x\left(u_t(x_t,h_t) + D_t\partial_x\hat{\psi}_t(x_t,h_t)\right),\end{aligned} \tag{3.145}$$

où l'on peut faire apparaître une somme sur ν dans la dernière ligne de cette équation en décomposant chaque coefficient de diffusion ($D_t = \sum_\nu D_t^{(\nu)}$) et chaque terme convectif ($u_t = \sum_\nu u_t^{(\nu)}$). En combinant cette égalité multipliée par $(1-\tilde{\sigma})/2$ avec les Eqs. 3.143-3.144 on trouve que l'Eq. 3.142 est vérifiée. Nous remarquons que l'Eq. 3.145 combinée avec l'Eq. 3.125 permet de montrer que $(\partial_t \ln\hat{\pi}_t)(x_t,h_t) = -\partial_t \ln\pi_t)(x_t,h_t)$ est donc que la variation de trafic vérifie

$$\Delta\hat{\mathcal{T}}[x_\cdot] = -\Delta\mathcal{T}[x_\cdot]. \tag{3.146}$$

C Équivalence entre différentes expressions de $\mathcal{Y}$

Comme mentionné dans ce chapitre, la fonctionnelle $\mathcal{Y}$ définie à l'Eq. 3.56 est apparue auparavant dans la Ref. [95]. Nous expliquons ici comment relier les différentes notations entre celles de cette thèse et celles de cette référence. La fonctionnelle notée $\mathcal{Y}$ ici correspond à celle

appelée W_t dans l'Eq. 24 de cette référence. Afin de voir la correspondance, il faut choisir la fonction f_t de la Ref. [95] comme étant égale à la fonction $\pi_t(c, h_t)$. Avec ce choix, nous avons

$$\begin{aligned} W_t &\equiv \int_0^t d\tau \left(\pi_\tau(\cdot, h_\tau)^{-1} \left(L_\tau^{h_\tau}\right)^\dagger [\pi_\tau(\cdot, h_\tau)] - \frac{\partial}{\partial \tau} \left(\ln \pi_\tau(\cdot, h_\tau)\right) \right)(c_\tau) \qquad (3.147) \\ &= \int_0^t d\tau \left(\pi_\tau(c_\tau, h_\tau)^{-1} \left(\partial_\tau \pi_\tau\right)(c_\tau, h_\tau) - \left(\partial_\tau \ln \pi_\tau\right)(c_\tau, h_\tau) - \dot{h}_\tau \partial_{h_\tau} \ln \pi_\tau(c_\tau, h_\tau) \right) \\ &= -\int_0^t d\tau \dot{h}_\tau \partial_{h_\tau} \ln \pi_\tau(c_\tau, h_\tau), \qquad (3.148) \end{aligned}$$

où à la première ligne, la croix signifie l'adjoint de l'opérateur et le $\cdot$ indique que l'expression doit être comprise comme un produit matriciel avant l'évaluation sur la trajectoire c_τ. Ce calcul montre bien que W_t coïncide avec $\mathcal{Y}_t$ défini à l'Eq. 3.56.

D Moyennes des actions adiabatiques et non-adiabatiques

Dans cette appendice, nous donnons les valeurs moyennes des fonctionnelles d'action A_{na} et A_a. Nous vérifions que dans le cas où le processus de référence est stationnaire nous retrouvons bien les valeurs moyennes des productions d'entropie non-adiabatique et adiabatique de la Ref. [60]. Nous reprenons tout d'abord l'expression de la fonctionnelle d'action adiabatique de l'Eq. 3.121 que nous écrivons avec la convention Ito

$$\Delta A_a[\boldsymbol{x}_\cdot] = \sum_\nu \int_0^\tau \mathrm{d}t \, \left(\dot{x}_t^{(\nu)} + D_t^{(\nu)} \partial_x \right) \frac{\mathcal{J}_t^{h_t}(x_t; \nu)}{\pi_t(x_t, h_t) D_t^{(\nu)}} + \Delta \mathcal{T}[x_\cdot], \qquad (3.149)$$

La dérivée par rapport à la position du courant accompagnant divisé par la probabilité accompagnante donne

$$\partial_x \frac{\mathcal{J}_t^{h_t}(x_t; \nu)}{\pi_t(x_t, h_t)} = \frac{\partial_x \mathcal{J}_t^{h_t}(x_t; \nu)}{\pi_t(x_t, h_t)} - \frac{\mathcal{J}_t^{h_t}(x_t; \nu) \partial_x \ln \pi_t(x_t, h_t)}{\pi_t(x_t, h_t)}. \qquad (3.150)$$

Le premier terme du membre de droite est en fait $(\partial_t \psi_t)(x_t, h_t)$ ce qui permet d'écrire que

$$\begin{aligned} \langle \Delta A_a \rangle &= \sum_\nu \int_0^\tau \mathrm{d}t \int \mathrm{d}x \, p_t(x) \left(u_t^{(\nu)}(x, h_t) - D_t^{(\nu)} \partial_x \ln \pi_t(x, h_t) \right) \frac{\mathcal{J}_t^{h_t}(x; \nu)}{\pi_t(x, h_t) D_t^{(\nu)}} + 2 \langle \Delta \mathcal{T} \rangle , \\ &= \sum_\nu \int_0^\tau \mathrm{d}t \int \mathrm{d}x \, \frac{p_t(x)}{D_t^{(\nu)}} \left(\frac{\mathcal{J}_t^{h_t}(x; \nu)}{\pi_t(x, h_t)} \right)^2 + 2 \langle \Delta \mathcal{T} \rangle . \qquad (3.151) \end{aligned}$$

où l'on voit explicitement que $\langle \Delta A_a \rangle \geq 2 \langle \Delta \mathcal{T} \rangle$. Dans le cas où la distribution de référence est stationnaire, i.e. $\pi_t = p_{st}$, nous avons $\Delta \mathcal{T} = 0$ et l'on retrouve la positivité de la production d'entropie adiabatique. Prenons à présent la valeur moyenne de la fonctionnelle d'action non-adiabatique dans la convention Ito

$$\langle \Delta A_{na} \rangle = \sum_\nu \int_0^\tau \mathrm{d}t \int \mathrm{d}x \, p_t(x) \left(u_t^{(\nu)}(x, h_t) + D_t^{(\nu)} \partial_x \right) \left(\frac{J_t(x; \nu)}{p_t(x) D_t^{(\nu)}} - \frac{\mathcal{J}_t^{h_t}(x; \nu)}{\pi_t(x, h_t) D_t^{(\nu)}} \right) - \langle \Delta \mathcal{T} \rangle ,$$

puisque nous avons $\left\langle \int_0^\tau \mathrm{d}t\, \partial_t (\ln p_t)(x_t) \right\rangle = 0$. A l'aide d'une intégration par partie pour faire apparaître le courant $J_t(x;\nu)$, nous pouvons écrire que

$$\begin{aligned} \langle \Delta A_{na} \rangle &= \sum_\nu \int_0^\tau \mathrm{d}t \int \mathrm{d}x\, p_t(x) \left(\frac{J_t(x;\nu)}{p_t(x)} - \frac{\mathcal{J}_t^{h_t}(x;\nu)}{\pi_t(x,h_t)} + \frac{\mathcal{J}_t^{h_t}(x;\nu)}{\pi_t(x,h_t)} \right) \\ &\times \left(\frac{J_t(x;\nu)}{p_t(x) D_t^{(\nu)}} - \frac{\mathcal{J}_t^{h_t}(x;\nu)}{\pi_t(x,h_t) D_t^{(\nu)}} \right) - \langle \Delta \mathcal{T} \rangle \,, \end{aligned} \tag{3.152}$$

où nous avons artificiellement ajouté et soustrait les termes en $\mathcal{J}_t^{h_t}/\pi_t$ afin de faire apparaître le carré de la différence du courant exacte et du courant accompagnant induits par le mécanisme ν. Il reste maintenant à voir que les termes restant se compensent mutuellement, c'est-à-dire que nous avons :

$$\sum_\nu \int_0^\tau \mathrm{d}t \int \mathrm{d}x\, \frac{p_t(x) \mathcal{J}_t^{h_t}(x;\nu)}{D_t^{(\nu)} \pi_t(x,h_t)} \left(\frac{J_t(x;\nu)}{p_t(x)} - \frac{\mathcal{J}_t^{h_t}(x;\nu)}{\pi_t(x,h_t)} \right) - \langle \Delta \mathcal{T} \rangle = 0. \tag{3.153}$$

Pour cela, nous écrivons la différence de trafic moyenne comme

$$\langle \Delta \mathcal{T} \rangle = \int_0^\tau \mathrm{d}t \int \mathrm{d}x\, \frac{p_t(x)}{\pi_t(x,h_t)} \partial_x \mathcal{J}_t^{h_t}(x) \tag{3.154}$$

$$= -\int_0^\tau \mathrm{d}t \int \mathrm{d}x\, \mathcal{J}_t^{h_t}(x) \partial_x \frac{p_t(x)}{\pi_t(x,h_t)} \tag{3.155}$$

$$= -\sum_\nu \int_0^\tau \mathrm{d}t \int \mathrm{d}x\, \frac{p_t(x) \mathcal{J}_t^{h_t}(x;\nu)}{\pi_t(x,h_t)} \partial_x \ln \frac{p_t(x)}{\pi_t(x,h_t)} \tag{3.156}$$

ce qui en utilisant l'égalité

$$-\partial_x \ln \frac{p_t(x)}{\pi_t(x,h_t)} = \left(\frac{J_t(x;\nu)}{p_t(x) D_t^{(\nu)}} - \frac{\mathcal{J}_t^{h_t}(x;\nu)}{\pi_t(x,h_t) D_t^{(\nu)}} \right) \tag{3.157}$$

donne l'Eq. 3.153. Alors la fonctionnelle d'action non-adiabatique moyenne est positive et vaut

$$\langle \Delta A_{na} \rangle = \sum_\nu \int_0^\tau \mathrm{d}t \int \mathrm{d}x\, p_t(x) \left(\frac{J_t(x;\nu)}{p_t(x) D_t^{(\nu)}} - \frac{\mathcal{J}_t^{h_t}(x;\nu)}{\pi_t(x,h_t) D_t^{(\nu)}} \right)^2 . \tag{3.158}$$

Dans le cas, où la distribution de référence est stationnaire, on retrouve la production d'entropie non-adiabatique définie dans la Ref. [60].

Chapitre 4

Inégalité de type seconde loi de la thermodynamique

"The impossibility of an incompensated decrease of entropy seems to be reduced to improbability."

W. Gibbs

Introduction [1]

L'origine du second principe remonte à S. Carnot qui affirma qu'il n'existe pas de machine thermique plus efficace qu'une machine réversible lorsque les machines que l'on compare opèrent toutes entre les mêmes réservoirs à températures différentes $T^{(1)} > T^{(2)}$. Il démontra cette affirmation en supposant qu'il était impossible d'engendrer un mouvement perpétuel. Il conclut également que toutes les machines réversibles ont la même efficacité qui ne dépend par conséquent que de la température de chacun des thermostats. Il aboutit ainsi à l'efficacité maximale d'une machine thermique $1 - T^{(2)}/T^{(1)}$ appelée efficacité de Carnot. Par la suite, W.T. Kelvin utilisa ces résultats pour obtenir le second principe s'exprimant pour la première fois sous la forme d'une inégalité. En effet, l'efficacité d'une machine thermique quelconque est donnée par le travail W fourni par l'engin au cours d'un cycle (et égale à la somme des chaleurs $Q^{(1)} + Q^{(2)}$ reçues depuis les différents thermostats) divisé par la chaleur $Q^{(1)}$ reçue par la machine au cours du cycle et provenant de la source chaude. Alors puisque l'efficacité de cette machine est inférieur à l'efficacité de Carnot, il conclut que

$$\frac{W}{Q^{(1)}} = 1 + \frac{Q^{(2)}}{Q^{(1)}} \leq 1 - \frac{T^{(2)}}{T^{(1)}}, \quad \text{ce qui est équivalent à} \quad \frac{Q^{(1)}}{T^{(1)}} + \frac{Q^{(2)}}{T^{(2)}} \leq 0. \tag{4.1}$$

Cette dernière inégalité est la forme de Kelvin du second principe. Une autre étape fondamentale due à R. Clausius a consisté à introduire la notion d'entropie. L'utilisation de cette fonction d'état permet d'écrire le second principe pour des transformations non cycliques. Lorsque un système est mis en contact avec un ensemble de réservoirs à température T, et échange avec chacun d'eux une chaleur infinitésimale δQ de façon réversible, on a pour un cycle $\oint \delta Q/T = 0$. Le fait que cette somme des chaleurs infinitésimales divisées par T soit nulle indique que la quantité $\delta Q/T$ est une différentielle : son intégrale le long d'un chemin de réservoirs donnés

1. Cette introduction a été largement inspirée par la revue de A. Caticha [115] qui décrit de façon passionnante le développement du second principe dans le chapitre "The evolution of Carnot's Principle".

ne dépendra que du réservoir initial et final. Une telle intégrale constitue la variation d'entropie du système, égale et opposé à la variation d'entropie dans les réservoirs, autrement dit $\Delta S_r^{rev}(A,B) = -\int_{A,rev}^{B} \delta Q/T = -\Delta S(A,B)$. À présent, si un cycle est réalisé pour une part de façon irréversible et d'autre part de façon réversible, nous aurons

$$\int_{A,irrev}^{B} \frac{\delta Q}{T} + \int_{B,rev}^{A} \frac{\delta Q}{T} = -\Delta S_r^{irrev} - \Delta S(A,B) = -\Delta S_{tot} \leq 0 \tag{4.2}$$

qui n'est autre que la formulation contemporaine de la seconde loi.

Bien entendu, dans le cadre de la thermodynamique stochastique, cette inégalité n'a de sens que pour les moyennes d'ensemble des quantités en jeu. Il est naturel de se demander à ce stade quelle est la forme suivante de la seconde loi. Récemment une variante a été proposé par T. Hatano et S.I. Sasa pour les transitions entre états stationnaires hors de l'équilibre (NESS) [16]. Cette seconde loi de la thermodynamique des états stationnaires (SST pour "steady state thermodynamics" [116]) stipule que la la variation d'entropie entre deux NESS est supérieure ou égal à l'opposé de l'excès d'entropie produite dans le système lors de la transition. L'excès de production d'entropie ajouté à la production d'entropie du système correspond à la production d'entropie non-adiabatique que nous avons définie au chapitre précédent dans le cas où la distribution de référence est stationnaire. Dans la limite d'une transition très lente entre les NESS, l'égalité est vérifiée pour cette variante de la seconde loi et l'excès de production d'entropie vaut l'opposé de la production d'entropie dans le système. Plus récemment, T. Sagawa et H. Hayakawa se sont intéressés aux conditions d'existence d'un potentiel de la SST dont la variation correspondrait à l'excès de production d'entropie lors d'une transition quasi-statique [117]. Ils ont montré qu'un tel potentiel n'existait pas et que toutes les transitions quasi-statiques reliant les mêmes états stationnaires ne sont pas équivalentes quel que soit le protocole suivi. Selon leur terminologie, si un potentiel existe, c'est un potentiel vecteur où un vecteur représente ici un chemin dans l'espace des paramètres de contrôle.

Dans ce chapitre, nous utilisons les relations de fluctuations intégrales établies précédemment pour étendre la seconde loi de la SST aux transitions entre états non-stationnaires quelconques. Nous verrons que nous pouvons obtenir le même résultat en repartant des définitions des fonctionnelles d'action du chapitre précédent et en utilisant la positivité de la distance de Kullback-Leibler. La nouvelle seconde loi est très semblable à celle valide pour les transitions entre NESS mais une nouvelle observable apparaît, la différence de trafic entre la dynamique directe et la dynamique duale. Nous illustrerons au chapitre 5 l'inégalité obtenue dans le cas du système à deux états discrets puis dans le cas d'une particule avec une dynamique de Langevin dans un piège harmonique.

1 Énoncé

La variante de la seconde loi présentée dans ce chapitre permet de considérer des transitions commençant à partir d'états non-stationnaires quelconques (par exemple périodiques ou obtenus par un régime transitoire). Les observables introduites aux sections 3.4 et 4.5 vérifient un théorème de fluctuations intégral et donc, en utilisant l'inégalité de Jensen comme présenté dans l'encadré 4.1, sont soumises à des inégalités du même type que la seconde loi valides pour un processus de référence hors de l'équilibre arbitraire. Ceci peut être montré également en

L'inégalité de Jensen indique que pour une fonction convexe f d'une variable aléatoire x, nous avons

$$f(\langle x\rangle) \leq \langle f(x)\rangle \tag{4.5}$$

En appliquant cela en choisissant la fonction f comme étant l'exponentielle et la variable aléatoire comme étant par exemple la fonctionnelle d'action non-adiabatique, on obtient

$$e^{-\langle \Delta A_{na}\rangle} \leq \left\langle e^{-\Delta A_{na}}\right\rangle = 1 = e^0. \tag{4.6}$$

Le logarithme étant une fonction strictement croissante, ces nombres sont rangés dans le même ordre que leur logarithme et donc $\langle \Delta A_{na}\rangle \geq 0$.

TABLE 4.1 – Inégalité de Jensen et seconde loi

utilisant la positivité de la distance de Kullback-Leibler entre deux probabilités de chemin :

$$\sum_{[c_\cdot]} \mathcal{P}[c_\cdot] \ln \frac{\mathcal{P}[c_\cdot]}{\hat{\mathcal{P}}[\bar{c}_\cdot]} \;=\; \langle \Delta A_{na}\rangle \geq 0, \quad \sum_{[c_\cdot]} \mathcal{P}[c_\cdot] \ln \frac{\mathcal{P}[c_\cdot]}{\hat{\mathcal{P}}[c_\cdot]} = \langle \Delta B_a\rangle \geq 0 \tag{4.3}$$

En utilisant la décomposition des fonctionnelles d'action en leurs parties symétriques et anti-symétriques par renversement total données aux Eqs. 3.50 et 3.54, nous avons

$$\langle \Delta S_{na}\rangle \geq \langle \Delta \mathcal{T}\rangle \tag{4.4}$$

De plus, nous avons aussi $\langle \Delta S_a\rangle \geq \langle \Delta \mathcal{T}\rangle$ et $\langle \Delta S_{tot}\rangle \geq 0$. Ensemble, ces inégalités impliquent que la production totale d'entropie vérifie $\langle \Delta S_{tot}\rangle \geq \max(2\langle \Delta \mathcal{T}\rangle, 0)$. Cependant, toutes ces inégalités sont moins contraignantes que l'inégalité 4.4 car la production d'entropie adiabatique et la production totale d'entropie sont généralement des fonctions croissantes du temps alors que l'inégalité 4.4 devient une égalité dans la limite quasi-statique.

2 Cas particuliers

A ce stade, nous pouvons faire quelques remarques :

- Les quantités complémentaires à $\langle \Delta A_{na}\rangle$ et $\langle \Delta B_a\rangle$ dans l'entropie totale, c'est-à-dire ΔA_a et ΔB_{na} ne sont pas positives en moyenne en général. On peut le comprendre en considérant le cas particulier d'un système à l'équilibre à $t = 0$ et mis hors de l'équilibre par l'application d'un protocole de référence donné qui serait exactement compensé par le second protocole $[h_\cdot]$ qui démarre également à $t = 0$. Dans ce cas, le système est à l'équilibre à tout temps en présence du forçage $[h_\cdot]$ ce qui implique que $\Delta A_a = -\Delta A_{na}$ et $\Delta B_a = -\Delta B_{na}$ puisque la production totale d'entropie est nulle. Il s'en suit que dans ce cas $\langle \Delta A_a\rangle \leq 0$ et $\langle \Delta B_{na}\rangle \leq 0$; ainsi les fonctionnelles ΔA_a et ΔB_{na} ne sont pas positives en moyenne.

- Dans le cas particulier où le processus de référence est stationnaire, nous avons exactement $\langle \Delta \mathcal{T}\rangle = 0$, et l'on retrouve grâce à ces inégalités la positivité de la production d'entropie adiabatique et non-adiabatique de la référence [59].

- Il existe de nombreuse façons d'exprimer l'inégalité de l'Eq. 4.4. On peut par exemple la réécrire à l'aide du terme de forçage apparaissant dans la fonctionnelle d'action non-adiabatique

$$\langle \mathcal{Y} \rangle \geq -\langle \Delta S_b \rangle \geq 0. \tag{4.7}$$

En définissant l'excès de production d'entropie dans le système par $\Delta S_{ex}[c_\cdot] = \Delta S_{na}[c_\cdot] - \Delta S(0,\tau)$, on peut l'exprimer sous une forme semblable à l'inégalité de Clausius :

$$\langle \Delta S \rangle \geq -\langle \Delta S_{ex} \rangle + \langle \Delta \mathcal{T} \rangle , \tag{4.8}$$

qui contient comme cas particuliers la forme de Clausius de la seconde loi pour des transitions entre états d'équilibre et la seconde loi modifiée pour des transitions entre NESS [16] puisque la variation de trafic est nulle quand $\pi_t = p_{st}$. Pour retrouver la forme de Clausius à partir de l'Eq. 4.8, il faut constater que lorsque la distribution de référence π_t est la distribution d'équilibre p_{eq} alors l'excès de production d'entropie vaut la variation d'entropie des réservoirs. En effet, nous avons par définition

$$\Delta S_a = \Delta S_r - \Delta S_{ex} \tag{4.9}$$
$$\Delta S_{na} = \Delta S + \Delta S_{ex} \tag{4.10}$$

si l'on veut que la somme de ces deux équations redonne la production totale d'entropie. En inspectant les définitions de ΔS_a données aux Eqs. 3.50 et 3.121, on voit que le bilan détaillé impose $\Delta S_a = 0$ dans ce cas et donc que $\Delta S_r = \Delta S_{ex}$. On retrouve alors la forme de Clausius de la seconde loi $\langle \Delta S \rangle + \langle \Delta S_r \rangle \geq 0$

- L'inégalité de l'Eq. 4.4 devient une égalité dans la limite adiabatique des protocoles infiniment lents. Dans ce cas, les deux membres de l'inégalité tendent vers zéro. Similairement, l'inégalité

$$\langle \mathcal{Y} \rangle \geq -\langle \Delta S_b \rangle = D(p_\tau || \pi_\tau)$$

devient aussi une égalité puisque la borne inférieure est ici une mesure du délai entre les distributions p_τ et π_τ. Cette propriété est essentielles pour identifier l'Eq. 4.8 comme étant une extension de la seconde loi de la thermodynamique.

- La détermination de la borne inférieure de la seconde loi pour les transitions entre états non-stationnaire requiert la connaissance parfaite de l'état de référence à travers la distribution de probabilité π_t. Il est normal que, disposant d'une information aussi riche que cette distribution de référence, nous puissions obtenir une meilleurs borne que zéro pour la production totale d'entropie. Le plus surprenant est qu'une telle borne existe quel que soit le protocole additionnel $[h_\cdot]$ appliqué sur le système. En revanche, cette borne inférieure peut ne pas être pertinente pour certains types de protocoles lorsque par exemple la différence de trafic moyenne est négative. Disposer de beaucoup d'information sur l'état de référence n'est plus d'aucune utilité lorsque le protocole additionnel change drastiquement le comportement du système.

Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre une généralisation du second principe pour les transitions entre états hors de l'équilibre non-stationnaires. Nous avons vu que la connaissance de

l'état de référence hors de l'équilibre permettait d'obtenir une meilleurs borne pour la production d'entropie dans le système que celle donnée par l'inégalité de Clausius. Ces résultats s'appliquent notamment pour deux catégories particulières d'états non-stationnaires de référence : les systèmes conduits périodiquement et les systèmes vieillissants. Les états périodiques hors de l'équilibre sont réalisables dans un grand nombre de systèmes expérimentaux tels que les milieux granulaires vibrés [118, 119], les points quantiques [20], les systèmes colloïdaux [103] ou encore pour des systèmes optiques [120]. Dans la seconde catégorie, l'état hors de l'équilibre est un état transitoire produit par les conditions initiales. Par exemple, le système a été préparé par une variation brutale d'un paramètre comme la température ou la concentration, et la dynamique résultante subit une relaxation ou un vieillissement. Les systèmes expérimentaux cités plus hauts peuvent également être utilisés pour étudier cette catégorie de système hors de l'équilibre.

La limitation de la nouvelle seconde loi provient naturellement de ce que la description complète de l'état non-stationnaire de référence est complexe. Les observables intervenant dans la nouvelle seconde loi comme l'excès de production d'entropie ou la variation de trafic sont alors difficilement mesurables. En revanche, la similarité du formalisme présenté ici avec la seconde loi pour les transitions entre NESS est indéniable et les transformations à apporter pour inclure la non stationnarité somme toute mineures. Ceci renforce notre conviction que la physique des états non-stationnaires et celle des états stationnaires hors de l'équilibre ne diffère que relativement peu l'une de l'autre. L'apparition du trafic dans la nouvelle seconde loi laisse à penser que cette notion mérite de plus amples explorations tant l'apparition de cette quantité est systématique pour les phénomènes hors de l'équilibre.

Chapitre 5

Quelques modèles solubles

Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons quelques exemples afin d'illustrer sur des cas concrets le MFDT, les relations de fluctuations et la seconde loi pour des transitions depuis un état non-stationnaire. Nous considérons trois systèmes différents : un système à deux états discrets en contact avec un thermostat et en relaxation à partir de certaines conditions initiales (section 1), une chaîne de Glauber-Ising unidimensionnelle soumise à une variation brutale de température puis perturbée à l'aide d'un champ magnétique (section 2) et, enfin, une particule de Langevin dans un piège harmonique de raideur variable (section 3) pour laquelle nous étudions la réponse à une force extérieure et la relation de fluctuations pour $\mathcal{Y}$.

1 Modèle à deux états

Dans la continuation de travaux antérieurs sur les modèles de moteurs moléculaires [47–49, 121], nous avons poursuivi ce sujet par l'étude de la fonction de réponse autour d'un NESS d'un modèle à deux états de moteur moléculaire [43]. Le modèle était légèrement plus complexe que celui présenté dans la suite car aux deux états physiques caractérisant le système s'ajoutait la possibilité pour le moteur d'avancer sur un réseau à une dimension. Nous enlevons ici cette possibilité et regardons la réponse du système initialement dans un état quelconque. Dans un second temps, nous étudions numériquement la relation de fluctuations pour l'observable $\mathcal{Y}$ dans ce modèle.

1.1 Probabilités

La distribution de probabilité exacte du problème perturbé $p_t(c)$ peut s'obtenir analytiquement dans le cas où la configuration c du système ne désigne que deux états a ou b. Dans ce cas, l'équation maîtresse est une équation différentielle du premier ordre à coefficients non constant que l'on peut résoudre pour obtenir :

$$p_t(b) = e^{-\int_0^t \mathrm{d}\tau\, \mu_\tau^{h_\tau}} \left(p_0(b) + \int_0^t \mathrm{d}\tau\, w_\tau^{h_\tau}(a,b) e^{\int_0^\tau \mathrm{d}\tau' \mu_{\tau'}^{h_{\tau'}}} \right), \tag{5.1}$$

où nous avons posé $\mu_t^{h_t} = w_t^{h_t}(a,b) + w_t^{h_t}(b,a)$. La normalisation permet d'écrire la probabilité pour le système d'être dans l'état a, i.e. $p_t(a) = 1 - p_t(b)$.

La distribution de référence $\pi_t(c,h)$ peut donc elle aussi s'obtenir analytiquement. Il suffit pour cela d'utiliser l'expression de la probabilité p_t dans laquelle on fixe le protocole à la fonction constante $[h]$. On peut obtenir une expression encore plus simple de la distribution π_t si on impose que les taux de saut du système en l'absence de protocole h_t sont indépendants du temps. On obtient alors

$$\pi_t(c,h) = e^{-t\mu^h}\left[p_0(c) - p_{st}(c,h)\right] + p_{st}(c,h). \tag{5.2}$$

Dans ce cas précis, la fonction π_t dépend toujours du temps à cause du choix de la condition initiale p_0. En revanche, si l'on choisit $p_0(b) = p_{st}(b,h) = w^h(a,b)/\mu^h$ alors la fonction π_t sera égale à la distribution de probabilité stationnaire. Remarquons finalement que sur cette expression de la distribution de référence, on voit trivialement que sa limite à temps long est la distribution de probabilité stationnaire.

1.2 Réponse d'un système dans un régime transitoire

Afin d'obtenir la fonction de réponse d'un système hors de l'équilibre à l'aide du MFDT, il est nécessaire de connaître d'une part la distribution de référence π_t et d'autre part le propagateur de la dynamique non-perturbée $\rho_t(ct|c't')$ afin de pouvoir calculer les fonctions de corrélation. Ces deux objets sont connus dans le cas du système à deux états que nous étudions. En effet le propagateur non-perturbé $\rho_t(ct|c't')$ est en fait relié à la distribution $\pi_t(c,h)$ évaluée en $h = 0$ avec la condition initiale étant égale à 1 si c et c' sont en fait la même configuration :

$$\rho(ct|c't') = e^{-\int_{t'}^{t} \mathrm{d}\tau\, \mu_\tau^{h_\tau}} \left(\delta_{cc'} + \int_{t'}^{t} \mathrm{d}\tau\, w_\tau^{h_\tau}(c',c) e^{\int_{t'}^{\tau} \mathrm{d}\tau' \mu_\tau h_{\tau'}}\right). \tag{5.3}$$

Ce propagateur se simplifie encore si l'on considère que les taux non-perturbés sont indépendants du temps, c'est-à-dire lorsque $h_t^0 = h^0$. Dans ce cas, on oublie la dépendance temporelle en indice des taux de saut et donc de la quantité μ^h qui ne dépend plus que de la perturbation. Dans ce cas nous avons le propagateur non-perturbé qui vaut

$$\rho(ct|c't') = e^{-(t-t')\mu^0}\left[\delta_{cc'} + p_{st}(c,0)\left(e^{(t-t')\mu^0} - 1\right)\right]. \tag{5.4}$$

Dans ces conditions, la fonction de réponse est donnée par

$$R(t',t) = -\frac{d}{dt'} \sum_{c,c'} \rho(ct|c't') A_t(c)\, \partial_h \pi_{t'}(c',h)|_{h\to 0}\,. \tag{5.5}$$

En utilisant l'Eq.5.2, on peut écrire la dérivée par rapport au paramètre de contrôle de la distribution de référence et calculer la corrélation de l'équation précédente. Après un calcul simple (un peu long), on obtient

$$\begin{aligned} R(t',t) &= \left[\langle A\rangle_{st} - \langle A(0)\rangle\right] e^{-t\mu^0}\, \partial_h \mu^h\big|_{h\to 0} && (5.6)\\ &+ \sum_c A(c)\mu^0 e^{-(t-t')\mu^0}\, \partial_h p_{st}(c,h)|_{h\to 0} && (5.7) \end{aligned}$$

où la seconde ligne correspond en fait à la réponse autour d'un état de non-équilibre stationnaire que nous avons obtenue dans la Ref. [43]. La première ligne correspond à la mémoire de la

condition initiale : Il est clair que si ce dernier commençait dans un NESS correspondant à $h = 0$, cette contribution dépendant uniquement du temps d'observation s'annulerait. Notons bien que puisque la distribution de probabilité du système perturbé est connue, nous pourrions obtenir cette expression directement en dérivant fonctionnellement par rapport au paramètre de contrôle $\langle A(t)\rangle_{[h_\bullet]}$. Dans la Ref. [43], nous avons traité le cas où plusieurs paramètres de contrôle étaient présents, à savoir une force extérieure agissant sur un moteur moléculaire et conjuguée à sa position et une différence de potentiel chimique associé à la réaction d'hydrolyse de l'ATP et conjugué au nombre de molécules d'ATP consommées. Nous avons alors pu constater des effets croisés reliant par exemple la vitesse du moteur moléculaire au courant chimique lié à la consommation d'ATP. Le système étant autour d'un NESS, les relations de symétrie de Onsager pour les termes croisés de la réponse linéaire ne sont pas vérifiées mais la différence entre ces coefficients de transport est quantifiable pour ce modèle.

1.3 Théorème de fluctuations détaillé pour $\mathcal{Y}$

Nous cherchons à présent à illustrer numériquement la relation de fluctuations pour la fonctionnelle $\mathcal{Y}$ de l'Eq. 3.61. Pour ce faire, nous paramétrons arbitrairement les taux de la façon suivante

$$w^{h_t}(a,b) = w(a,b)e^{-h_t/2} \tag{5.8}$$
$$w^{h_t}(b,a) = w(b,a)e^{h_t/2}, \tag{5.9}$$

où h_t peut être vu comme une force qui introduit un biais dans les taux de transitions. Sur ces expressions, il est clair que les taux de sauts ne dépendent du temps que par le forçage h_t. Afin de créer une distribution non-stationnaire de référence, nous choisissons la probabilité initiale d'être dans l'état b, i.e. $p_0(b)$, à une valeur arbitraire différente de la valeur stationnaire ($p_{st}(a,0) = w(a,b)/(w(a,b)+w(b,a))$). Ainsi, même en l'absence de forçage, le système relaxe avec le temps.

Par simplicité, nous supposons que le forçage est une demi sinusoïde représentée dans l'insert (i) de la figure 5.1, ce qui implique que le forçage, et par conséquent les taux de sauts, sont symétriques par renversement du protocole. Dans l'insert (ii) de la figure 5.1, nous montrons la relaxation de $\pi_t(b,h)$ vers la distribution d'équilibre correspondant à une valeur donnée de h pour deux choix des taux non-perturbés. L'une des relaxations est plus rapide que l'autre puisque des taux de transition non-perturbés plus grands ont été choisis.

Pour illustrer le théorème de fluctuations détaillé de l'Eq. 3.61, nous avons utilisé l'expression de la fonction $\pi_t(c,h)$ obtenue précédemment. À l'aide de l'algorithme de Monte-Carlo cinétique [122], nous avons généré un ensemble $[\hat{\bar{\mathcal{C}}}]$ de trajectoires avec la dynamique duale et renversée. Nous avons aussi construit séparément un ensemble $[\mathcal{C}]$ de trajectoires correspondant à la dynamique directe. Alors, nous avons mesuré la probabilité de $\mathcal{Y}[c]$ avec $[c] \in [\mathcal{C}]$ et la probabilité de $\hat{\bar{\mathcal{Y}}}_t[c] = -\mathcal{Y}[\bar{c}]$ avec $[c] \in [\hat{\bar{\mathcal{C}}}]$ en comptant le nombre de fois où la valeur de cette fonctionnelle était comprise dans l'intervalle $[\mathcal{Y}, \mathcal{Y}+\delta\mathcal{Y}]$. Sur la figure 5.1, nous vérifions le théorème de fluctuations détaillé pour $\mathcal{Y}$ pour les protocoles lents et rapides de l'insert (i) de la figure. Dans les deux cas, la condition initiale de la dynamique duale renversée a été choisie comme étant $\hat{\bar{p}}_\tau(c) = \pi_\tau(c,h_\tau)$ ce qui signifie que par construction $\Delta S_b = 0$ et $\Delta A_{na}[c] = \mathcal{Y}[c]$. Nous trouvons que les distributions de probabilité obtenues par ces simulations suivent la symétrie attendue. Nous avons cependant rencontré une difficulté pratique dans la réalisation de ces simulations ; difficulté récurrente dans les tests numériques des relations de fluctuations : Il

faut trouver les conditions dans lesquelles le système n'est à la fois pas trop loin de l'équilibre pour que les courbes de $P(\mathcal{Y})$ et $\hat{\tilde{P}}(-\mathcal{Y})$ se recouvrent suffisamment, et en même temps suffisamment loin de l'équilibre pour que les deux distributions soient significativement distinctes afin de pouvoir négliger les erreurs numériques. En effet, si les distributions sont trop proches, l'imprécision dans les mesures des probabilités joue grandement sur leur rapport.

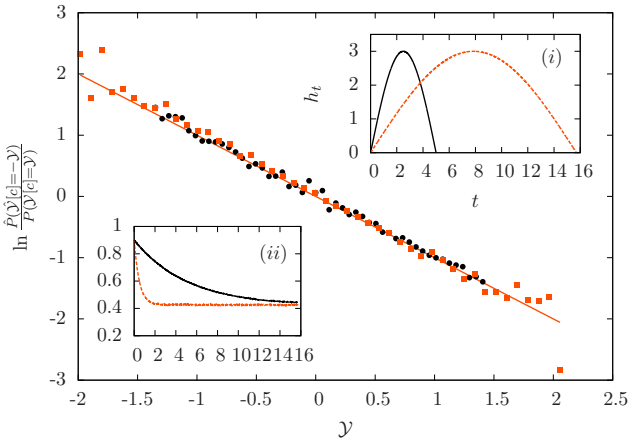


FIGURE 5.1 – Illustration du théorème de fluctuations détaillé pour la fonctionnelle $\mathcal{Y}$. Les carrés oranges correspondent au protocole lent appliqué sur le système avec une relaxation rapide de la fonction π_t vers l'équilibre (ligne pointillée orange des inserts) alors que les points noirs sont pour le protocole court avec une relaxation lente vers l'équilibre (traits pleins des inserts). L'insert (i) montre les protocoles en demi-sinusoïdes et l'insert (ii) montre la relaxation, en fonction du temps t, de la distribution $\pi_t(b,h)$ vers l'équilibre pour une valeur donnée de h.

1.4 Seconde loi pour un état de référence périodique

Pour illustrer l'inégalité généralisant la seconde loi aux transitions entre états non-stationnaires, nous nous intéressons à la forme obtenue à l'Eq. 4.7. Nous utilisons à nouveau le modèle à deux états avec cette fois un protocole de référence oscillant. La forme du protocole utilisé pour les transitions est donné en haut de la figure 5.2. Le protocole oscille autour d'une valeur h_t qui évolue avec le temps en suivant un protocole linéaire par morceau de durée $t_d = t_{df} - t_{di}$. Ce protocole moyen h_t représente le forçage du système produisant la transition entre deux états non-stationnaires périodiques tandis que les oscillations créent l'état non-stationnaire de référence. En bas de la figure 5.2, nous montrons la relaxation de $p_t(c)$ vers $\pi_t(c,h_t)$ au cours de ces transitions. On remarque que lorsque le protocole varie rapidement la distribution accompagnante ne suit plus la probabilité exacte et un délai apparaît. Nous avons utilisé des simulations de Monte-Carlo pour mesurer les fonctions $\pi_t(a,h)$ pour différentes valeurs du protocole h. Ces simulations sont effectuées en conservant les oscillations créant l'état de référence mais en fixant leur valeur moyenne égale à h. Nous avons ensuite réalisé des simulations avec un protocole h_t dépendant du temps pour obtenir les quantités $\langle\mathcal{Y}\rangle$, $\langle\Delta\mathcal{T}\rangle$ et $\langle\Delta S_{na}\rangle$ mesurées jusqu'au temps

final τ et ceci pour différentes durée du forçage t_d. Comme attendu, nous observons sur la figure 5.3 que $\langle \Delta S_{na} \rangle \geq \langle \Delta \mathcal{T} \rangle$. Quand nous calculons $\langle \Delta S_b \rangle$ au temps final τ, nous trouvons une valeur proche de zéro quelle que soit la durée du protocole t_d parce que le système est soit conduit si lentement que $p_t(c,[h])$ a relaxé vers $\pi_t(c,h_t)$ à chaque temps du protocole (cas adiabatique), soit le système a le temps de relaxer entre les temps t_{df} et τ. Dans tous les cas, l'inégalité $\langle \mathcal{Y} \rangle \geq -\langle \Delta S_b \rangle$ n'est pas démentie. En fait, puisque $\langle \mathcal{Y} \rangle$ ne change pas pendant l'intervalle de temps allant de t_{df} à τ, on peut obtenir une meilleurs borne inférieur pour $\langle \mathcal{Y} \rangle$ en évaluant $\langle \Delta S_b \rangle$ au temps final du forçage t_{df} à la place de τ comme montré à la figure 5.3.

Sur cette figure, nous montrons également que dans la limite adiabatique des temps de forçage t_d grands, $\mathcal{Y}$ vérifie une loi d'échelle en $1/t_d$. Ce comportement est précisément le même que celui trouvé pour le travail dissipé dans la même limite pour un processus commençant à l'équilibre. Cette loi d'échelle a d'abord été prédite théoriquement dans [123] et récemment confirmée dans une expérience dédiée à l'étude expérimentale du principe de Laudauer [124].

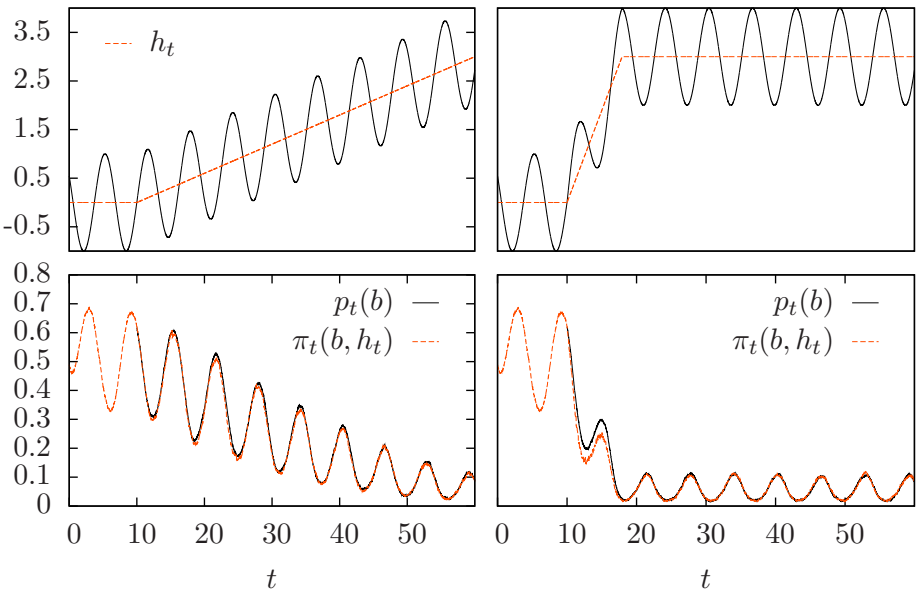


FIGURE 5.2 – Transition entre états non-stationnaires pour différents temps de forçage (de gauche à droite) $t_d = 50$ et $t_d = 7.91$. En haut : Les lignes oranges pointillées représentent le protocole imposé et les lignes noirs sont la force totale appliquée sur le système. En bas : Distribution de probabilité exacte (en noir) et accompagnante (en orange) de l'état b en fonction du temps. Pour le protocole le plus court, nous voyons que la distribution accompagnante est différente de la distribution exacte lorsque le protocole varie.

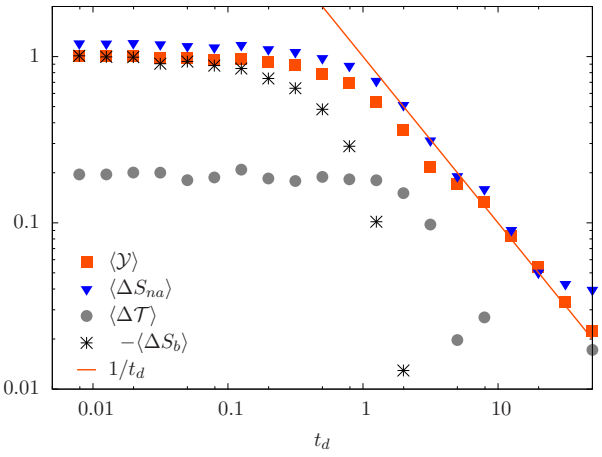


FIGURE 5.3 – Production d'entropie moyenne liée au forçage $\langle \mathcal{Y} \rangle$, production d'entropie non-adiabatique moyenne $\langle \Delta S_{na} \rangle$ et différence de trafic $\langle \Delta \mathcal{T} \rangle$ en fonction de la durée du protocole t_d. Le forçage total utilisé dans ces simulation est donné en haut de la figure 5.2, avec une partie oscillant à la pulsation $\omega_0 = 1$ représentant le protocole de référence (créant l'état de non-équilibre de référence) et le protocole linéaire h_t donné par les traits pleins qui est appliqué entre les temps t_{di} et t_{df}. Les symboles pleins représentent les quantité qui sont calculées entre les temps t_{di} et τ alors que les croix représentent le terme de bord de la production d'entropie $\langle \Delta S_b \rangle = \sum_c p_{t_{df}}(c) \ln \pi_{t_{df}}(c, h_{t_{df}})/p_{t_{df}}(c)$ qui est évalué au temps t_{df}. La ligne en trait plein est simplement la fonction $1/t_d$ est montre que $\langle \mathcal{Y} \rangle$ et ΔS_{na} se comporte comme l'inverse de la durée du forçage dans la limite où t_d est grand.

2 Chaîne d'Ising 1D avec une dynamique de Glauber

Un exemple plus complexe de système reposant sur une équation maîtresse est le modèle d'Ising, muni d'une dynamique de Glauber [2]. Ce système est intéressant dans la mesure où il contient de nombreux degrés de liberté en interaction ce qui autorise des transitions de phase absentes dans des modèles à un seul degré de liberté. Le système que nous considérons à présent est une chaîne d'Ising-Glauber à une dimension qui, lorsqu'elle est soumise à une variation brutale de la température (trempe), est un paradigme des dynamiques avec vieillissement. Pour ce système, des expressions exactes pour les corrélations et la fonction de réponse ont été obtenues. Le rapport entre la réponse de ce système vieillissant et du même système à l'équilibre admet à temps long une limite non triviale qui est une quantité universelle dans le cas d'une trempe à la température critique [125]. Les fonctions de corrélation à plusieurs points ont aussi été calculées analytiquement, ce qui a permis de tester des idées théoriques concernant les hétérogénéités dynamiques dans les verres [126, 127]. Dans des systèmes de spins plus généraux, les fonctions de corrélation entre spins ainsi que la fonction de réponse ne peuvent être obtenues analytiquement, mais il a été montré que la fonction de réponse est reliée aux corrélations dans le système non-perturbé [70, 71, 128, 129] ce qui est un progrès conceptuel

mais aussi un avantage dans la détermination numérique de la réponse qui peut alors se faire à champ nul. En effet, les fonctions de corrélation des bonnes observables dans la dynamique non-perturbée sont suffisantes puisque la fonction de réponse linéaire, étant multiplié par le paramètre de perturbation, ne doit être évaluée qu'à l'ordre 0.

Nous obtenons ici la fonction de réponse de la chaîne d'Ising à l'aide du MFDT présenté au chapitre 2. Tout d'abord nous retrouvons l'expression analytique connue de la fonction de réponse puis nous présentons des simulations numériques pour confirmer ces résultats.

2.1 Définition des taux

La chaîne d'Ising-Glauber est constituée de Ω spins $\sigma_i = \pm 1$ avec $i = 1..\Omega$ dans un espace à une dimension, et est décrite par le Hamiltonien suivant

$$\mathcal{H}(\{\sigma\}) = -J \sum_{i=1}^{\Omega} \sigma_i \sigma_{i+1} - h\sigma_m, \tag{5.10}$$

où J est la constante de couplage et h un champ magnétique appliqué sur le spin m de la chaîne. Nous supposons des conditions aux limites périodiques pour la chaîne. Le champ magnétique h est l'unique paramètre de contrôle. En principe, nous pourrions utiliser un paramètre de contrôle par spin dans la chaîne en appliquant un champ différent sur chacun, mais puisque nous nous intéressons à la réponse linéaire ceci n'est pas nécessaire et nous nous restreignons au cas d'un seul champ magnétique sur le spin indicé par m. La chaîne d'Ising est supposée initialement à l'équilibre à température infinie (l'orientation des spins est donc complètement désordonnée). Au temps initial $t = 0$, la chaîne est soumise à une trempe instantanée qui porte la température à T et met le système hors de l'équilibre.

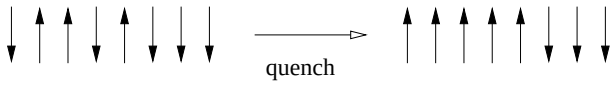


FIGURE 5.4 – Trempe d'une chaîne d'Ising.

Le système évolue alors après la trempe en l'absence de champ jusqu'au temps t' où un petit champ magnétique h est appliqué dans le cas de la réponse à une marche. Ainsi nous supposons que le champ magnétique évolue dans ce cas selon la fonction $h_t = h\theta(t - t')$, avec $t > 0$ et où θ est la fonction de Heaviside. La probabilité $P_t(\{\sigma\})$ de trouver le système dans l'état $\{\sigma\} = \{\sigma_1, ..., \sigma_\Omega\}$ au temps t obéit à l'équation maîtresse suivante

$$\frac{\partial P_t(\{\sigma\})}{\partial t} = -\sum_{i=1}^{\Omega} w^h(\{\sigma\}, \{\sigma\}^i) P_t(\{\sigma\}) + \sum_{i=1}^{\Omega} w^h(\{\sigma\}^i, \{\sigma\}) P_t(\{\sigma\}^i), \tag{5.11}$$

où $w^h(\{\sigma\}, \{\sigma\}^i)$ est le taux pour sauter de la configuration $\{\sigma\}$ à la configuration $\{\sigma\}^i = \{\sigma_1, ..., -\sigma_i, ..., \sigma_\Omega\}$. En suivant la Ref. [125], nous choisissons des taux en présence ou en l'absence de champ magnétique donnés respectivement par

$$w^h(\{\sigma\}, \{\sigma\}^i) = \frac{1}{2}(1 - \sigma_i \tanh(\beta J(\sigma_{i-1} + \sigma_{i+1}) + \beta h \delta_{im})), \tag{5.12}$$

$$w(\{\sigma\}, \{\sigma\}^i) = \frac{1}{2}\left(1 - \sigma_i \frac{\gamma}{2}(\sigma_{i-1} + \sigma_{i+1})\right). \tag{5.13}$$

Nous avons arbitrairement fixé l'échelle de temps à l'unité et posé $\gamma = \tanh(2\beta J)$ ainsi que $\beta = 1/T$, la température inverse après la trempe. Notons que ces taux ne dépendent du temps (pour $t > 0$) que via le paramètre de contrôle h. Il est important de réaliser également que ce choix de taux de saut est l'un de ceux possibles parmi ceux vérifiant le bilan détaillé qui impose que

$$\frac{w^h(\{\sigma\},\{\sigma'\})}{w^h(\{\sigma'\},\{\sigma\})} = \frac{e^{-\beta\mathcal{H}(\{\sigma'\})}}{e^{-\beta\mathcal{H}(\{\sigma\})}}. \tag{5.14}$$

D'autres formes sont possibles, par exemple l'Eq. 2.52 correspond à un autre choix, qui est celui fait dans la Ref. [70] alors que les Eqs. 5.12-5.13 correspondent au choix des Refs. [125, 129].

2.2 Illustration analytique du MFDT

Contrairement au cas du système à deux états où la distribution non-stationnaire de référence π_t était connue analytiquement y compris en présence de la perturbation h, dans le présent problème, la probabilité $\pi_t(\{\sigma\}, h)$ de trouver le système dans une configuration arbitraire $\{\sigma\}$ au temps t est difficile à obtenir même lorsque le champ magnétique est nul. Comme nous le montrons dans la suite, cette distribution n'est en fait pas nécessaire pour évaluer la fonction de réponse lorsque l'on observe le système à travers une quantité ne dépendant que de la configuration d'un unique spin $A(\sigma_n)$. En effet, dans ce cas précis, seule la distribution réduite $\pi_t(\sigma_n, h) = \sum_{\{\sigma\}\neq\sigma_n} \pi_t(\{\sigma\}, h)$ est nécessaire. Cette dernière peut être obtenue analytiquement au premier ordre en h ce qui est suffisant pour notre analyse. Dans la suite, nous obtenons à l'aide du MFDT la fonction de réponse

$$TR_{n-m}(t',t) = T\left.\frac{\delta\left\langle A(\sigma_n(t))\right\rangle_{[h_\bullet]}}{\delta h_{t'}}\right|_{h\to 0}. \tag{5.15}$$

Nous avons multiplié la fonction de réponse par un facteur T afin de pouvoir considérer la limite $T \to 0$ sans faire apparaître de divergence. Selon le MFDT donné à l'Eq. 2.13, nous avons

$$\begin{aligned} TR_{n-m}(t',t) &= T\frac{d}{dt'}\sum_{\sigma_n,\{\sigma'\}} A(\sigma_n)\rho(\sigma_n t|\{\sigma'\}t')\rho_{t'}(\{\sigma'\})\left.\frac{\partial_h \pi_{t'}(\{\sigma'\},h)}{\pi_{t'}(\{\sigma'\},h)}\right|_{h\to 0}, \\ &= T\frac{d}{dt'}\sum_{\sigma_n,\{\sigma'\}} A(\sigma_n)\rho(\sigma_n t|\{\sigma'\}t')\,\partial_h \pi_{t'}(\{\sigma'\},h)|_{h\to 0}\,. \end{aligned}$$

où dans la dernière étape nous avons fait $\pi_{t'}(\{\sigma'\}, 0) = \rho_{t'}(\{\sigma'\})$ par définition. Notons que les sommes portent ici sur les configurations possibles des spins (1 ou -1). Pour progresser, nous avons besoin à présent du propagateur $\rho(\sigma_n t|\{\sigma'\}t')$ donnant la probabilité de trouver le système non-perturbé avec le spin n dans l'état σ_n au temps t sachant que le système était dans l'état $\{\sigma'\}$ au temps t'. En fait, ce propagateur est directement relié à l'aimantation moyenne au temps t quand le système commence dans l'état $\{\sigma'\}$ au temps t', c'est-à-dire $\left\langle \sigma_n(t)\right\rangle\Big|_{\{\sigma\}(t')=\{\sigma'\}}$,

$$\rho(\sigma_n t|\{\sigma'\}t') = \frac{1}{2}\left(\sigma_n \left\langle \sigma_n(t)\right\rangle\Big|_{\{\sigma\}(t')=\{\sigma'\}} + 1\right). \tag{5.16}$$

Grâce à l'Eq. 5.11, on peut montrer que l'aimantation moyenne en l'absence de champ appliqué est [2]

$$\left\langle \sigma_n(t)\right\rangle\Big|_{\{\sigma\}(t')=\{\sigma'\}} = \sum_k G_{n-k}(t-t')\sigma'_k, \tag{5.17}$$

où $G_k(t)$ est la fonction de Green du problème. Dans la suite, nous considérons la limite thermodynamique $\Omega \to \infty$, et dans ce cas, la fonction de Green s'écrit $G_k(t) = e^{-t} I_k(\gamma t)$ en termes des fonctions de Bessel modifiée I_k. Il s'en suit à l'aide des deux équations précédentes que

$$\rho(\sigma_n t|\{\sigma'\}t') \;=\; \frac{\sigma_n}{2}\sum_k \sigma'_k G_{n-k}(t-t') + \frac{1}{2}. \tag{5.18}$$

En substituant cette expression dans l'Eq. 5.15, on obtient

$$TR_{n-m}(t',t) \;=\; T\frac{d}{dt'}\sum_{\sigma_n,\{\sigma'\}} A(\sigma_n)\;\partial_h \pi_{t'}(\{\sigma'\},h)|_{h\to 0}\left[\frac{\sigma_n}{2}\sum_k \sigma'_k G_{n-k}(t-t') + \frac{1}{2}\right]. \tag{5.19}$$

Le fait que $A(\sigma_n)$ ne dépende que du seul spin σ_n amène à la simplification de l'expression ci-dessus puisqu'il est possible de sommer sur tous les spins de $\{\sigma'\}$ excepté sur le $k$ème spin de cette configuration. Le second terme dans le crochet de l'Eq. 5.19 s'annule grâce à la normalisation $\sum_{\{\sigma'\}} \pi_{t'}(\{\sigma'\}, H_m) = 1$ et nous obtenons

$$TR_{n-m}(t',t) = T\frac{d}{dt'}\sum_k \sum_{\sigma'_k,\sigma_n} \frac{1}{2}\sigma'_k\sigma_n A(\sigma_n) G_{n-k}(t-t')\;\partial_h \pi_{t'}(\sigma'_k,h)|_{h\to 0}\,. \tag{5.20}$$

Cette equation montre que la réponse ne dépend maintenant plus que de la distribution de probabilité réduite $\pi_t(\sigma_n, h)$ connue au premier ordre en h grâce à l'aimantation. En effet, en présence du champ, l'aimantation au temps $t > 0$ est

$$\Big\langle \sigma_n(t)\Big\rangle\Big|_{\{\sigma\}(0)=\{\sigma'\}} \simeq \sum_k G_{n-k}(t)\sigma'_k + \beta h\int_0^t G_{n-m}(t-t')K(t')dt', \tag{5.21}$$

où $K(t) = 1 - \dfrac{\gamma^2}{2}(1 + \langle\sigma_{n+1}(t)\sigma_{n-1}(t)\rangle)$ est une fonction analytiquement connue du fait que l'on peut obtenir les fonctions de corrélation à deux spins en l'absence de champ. Par exemple, dans le cas d'une trempe à $T = 0$, pour lesquels $\gamma(t) = 1$ si $t > 0$, nous avons $K(t) = e^{-2t}(I_0(2t) + I_2(2t) + 2I_1(2t))/2$ [130]. Puisque la chaîne est initialement à température infinie, l'aimantation moyenne du spin k à $t = 0$ est nulle quel que soit k. Il s'en suit que le premier terme de l'Eq. 5.21 disparaît lors de la moyenne sur la condition initiale. En utilisant l'Eq. 5.18, nous obtenons la distribution de probabilité $\pi_t(\sigma_n, h)$ au premier ordre du champ appliqué

$$\pi_t(\sigma_n, h) \simeq \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\beta h\sigma_n \int_0^t G_{n-m}(t-t')K(t')dt'. \tag{5.22}$$

À l'aide de cette distribution, nous pouvons écrire la fonction de réponse de l'Eq. 5.20 de façon plus explicite. Après sommation sur σ'_k, nous avons

$$\begin{aligned} TR_{n-m}(t',t) \;&=\; \frac{d}{dt'}\sum_{k,\sigma_n}\frac{1}{2}\sigma_n A(\sigma_n)G_{n-k}(t-t')\int_0^{t'} G_{k-m}(t'-u)K(u)du \\ &=\; \frac{A(1)-A(-1)}{2}\frac{d}{dt'}\int_0^{t'}\sum_k G_{n-k}(t-t')G_{k-m}(t'-u)K(u)du \\ &=\; \frac{A(1)-A(-1)}{2}G_{n-m}(t-t')K(t'), \end{aligned} \tag{5.23}$$

qui est en accord avec la fonction de réponse obtenue dans [125] dans le cas où $A(\sigma_n) = \sigma_n$. Nous avons cherché à obtenir pour ce modèle la séparation de la réponse proposée à la section 2.6.2. L'obtention de la partie de la réponse similaire à l'équilibre ne pose aucun problème et s'exprime toujours comme la dérivée par rapport au plus petit temps d'une fonction de corrélation. En revanche, nous ne sommes parvenus à aucune forme simple pour la contribution $R_{neq}(t', t)$.

2.3 Illustration numérique du MFDT

Comme mentionné plus haut, la distribution $\pi_t(\{\sigma\}, h)$ ne semble pas accessible analytiquement. Afin de tester le MFDT, nous avons déterminé numériquement ces distributions pour différentes valeurs de h et $\{\sigma\}$. Nous avons alors calculé la fonction de réponse $TR(t', t)$ via l'Eq. 2.13 et utilisé des trajectoires obtenues par les simulations en l'absence de champ magnétique. Dans les figures 5.5 et 5.6, nous donnons la fonction de réponse intégrée définie par

$$\chi_{n-m}(t', t) = T \int_{t'}^{t} d\tau R_{n-m}(\tau, t). \tag{5.24}$$

Les symboles vides représentent la réponse obtenue par les simulations à champ nul correspondant au MFDT et les lignes en traits pleins donnent la réponse analytique de l'Eq. 5.23 qui prend une forme simple dans l'espace de Laplace [125]. Ces lignes en trais pleins ont été obtenues par une transformation de Laplace inverse numérique de la réponse. Afin d'être certain que le système est effectivement hors de l'équilibre lorsque l'on regarde sa réponse, nous avons tracé avec des symboles pleins la réponse du système si l'on supposait que l'état de référence était à l'équilibre, autrement dit si le théorème de fluctuations dissipation d'équilibre s'appliquait. Dans le cas de la figure 5.5 où l'on observe et perturbe le système sur le même spin, les symboles pleins et creux ne se recouvrent pas à petit t' puisque le système n'a pas encore atteint l'équilibre. Ils se rapprochent à $t' = 2$ puisque à ce temps la relaxation est presque terminée comme on peut le voir sur l'encart de la figure 5.5 montrant l'énergie du système en fonction du temps. Notons que ce temps est court car le système est petit. Dans la limite thermodynamique, ce temps serait infini. Il en va de même pour la figure 5.6 où l'on observe et perturbe le système sur des spins différents. La fonction de réponse dans ce cas étant beaucoup plus faible, l'échelle de la figure permet de mieux voir la différence entre FDT et MFDT. On constate que plus le temps t' est grand, plus la courbe donnant la réponse du FDT d'équilibre se rapproche du MFDT. Dans les simulations à champ nul, nous avons utilisé un système de petite taille ($\Omega = 14$). Il est difficile d'aller à des tailles significativement plus grandes avec le présent algorithme à cause de la détermination numérique de la distribution $\pi_t(\{\sigma\}, H_m)$. En effet, cette tâche devient rapidement impossible puisque l'espace des configurations croît exponentiellement avec le nombre de spin (le nombre de configurations possibles du système vaut 2^{Ω}).

Pour conclure sur cet exemple, nous avons vu qu'un système étendu spatialement vérifie le MFDT. Cet exemple est intéressant car il est plus riche et plus proche des systèmes réels. En effet, nous n'avons pas accès à la distribution de référence de façon analytique mais on peut tout de même utiliser le MFDT si l'observable d'intérêt ne dépend pas de la configuration de l'ensemble du système. D'autre part une vérification numérique est possible mais limitée au cas où la taille du système réduite.

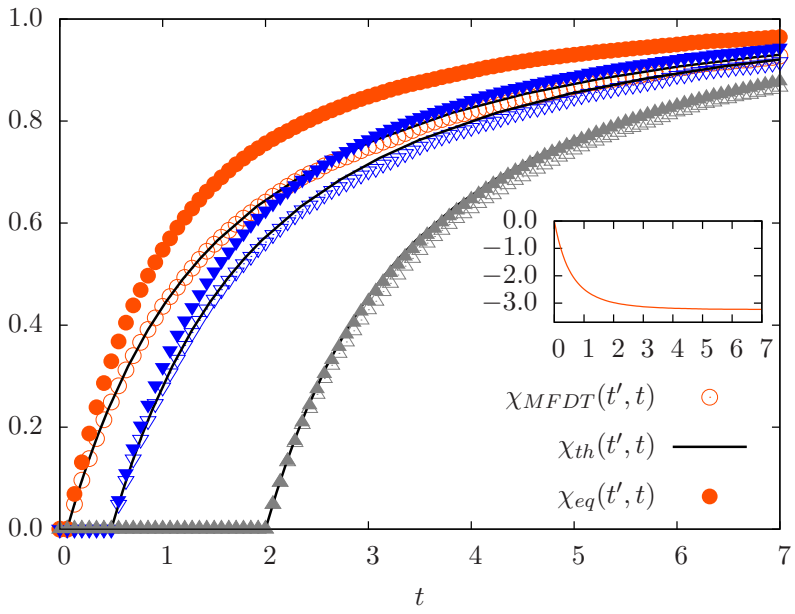


FIGURE 5.5 – Fonction de réponse intégrée $\chi_0(t,t')$ en fonction du temps t pour un protocole de champ magnétique de type marche d'amplitude $h = 0.05$ commençant à différentes valeurs du temps d'attente t' après la trempe initiale à $t = 0$. Les symboles creux correspondent à la fonction de réponse intégrée obtenue par le MFDT, les symboles pleins donnent la fonction de réponse intégrée du FDT d'équilibre et les traits pleins en noir donnent la fonction de réponse exacte pour un système de taille infinie. Les différentes valeurs de t' sont $t' = 0.07$ pour les cercles oranges, $t' = 0.5$ pour les triangles renversés bleus, $t' = 2$ pour les triangles gris. Les paramètres choisis sont les suivants : $J = 0.5$, $T = 1$ and $\Omega = 14$. La réponse est calculée pour l'aimantation du spin sur lequel on applique le champ magnétique, i.e. $n = m = 3$. Les moyennes portent sur 10^6 trajectoires de 400 pas de temps de durée $dt = 0.07$. Encart : Énergie du système en fonction du temps.

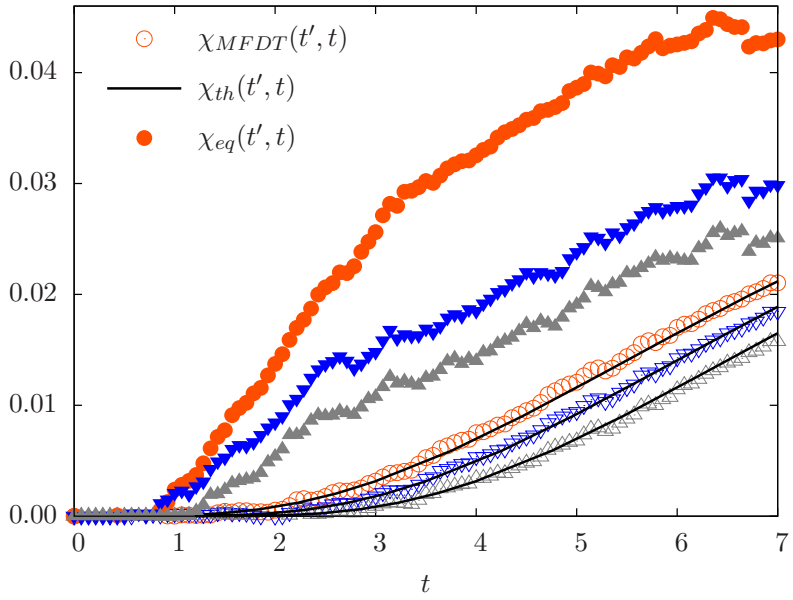


FIGURE 5.6 – Fonction de réponse intégrée $\chi_4(t,t')$ en fonction du temps t dans les mêmes condition qu'à la figure 5.5 excepté que maintenant on regarde la réponse de l'aimantation sur le spin $n = 7$ alors que le champ magnétique est appliqué sur le spin $m = 3$. Les différentes valeur de t' sont $t' = 0$ pour les cercles oranges, $t' = 0.5$ pour les triangles renversés bleus, $t' = 1$ pour les triangles gris. Les moyennes ont été réalisées avec 10^7 trajectoires : Les spins étant éloignés les uns des autres, la réponse à la perturbation est plus faible et nous avons dû réaliser plus de trajectoires pour obtenir une précision suffisante.

3 Particule de Langevin dans un piège harmonique

Nous reportons ici les résultats de la Ref. [44] concernant la réponse et la relation de fluctuations pour $\mathcal{Y}$ pour une dynamique de Langevin linéaire. Nous détaillons davantage que dans cette référence pourquoi nous obtenons une relation de fluctuations pour cette quantité sans avoir recourt à la notion de dualité.

3.1 Réponse d'une particule dans un bain non-stationnaire

Nous considérons une particule en contact avec un unique thermostat et évoluant avec une dynamique de Langevin linéaire

$$\dot{x}_t = -\frac{k_t}{\gamma}x_t + \frac{h_t}{\gamma} + \sqrt{\frac{2T_t}{\gamma}}\eta_t \quad \text{avec} \quad \langle \eta_t \eta_{t'} \rangle = \delta(t-t') \quad \text{et} \quad \langle \eta_t \rangle = 0, \tag{5.25}$$

où k_t est la constante de raideur dépendante du temps du piège harmonique, et comme d'habitude η_t est un bruit blanc gaussien, γ le coefficient de friction et T_t la température du bain. Cette température est dépendante du temps et commence à la température T_0 à l'instant initial $t = 0$. A cause de la non stationnarité du bain et de la dépendance temporelle de la constante de raideur, le système n'est pas à l'équilibre au temps $t > 0$ bien que l'on suppose que le système soit à l'équilibre au temps initial $t = 0$. Nous notons h_t une force extérieure supplémentaire perturbant le système et initialement égale à zéro. Pour un tel système, si la constante de raideur est une fonction intégrable sur l'intervalle $[0, t]$, on peut obtenir explicitement la position de la particule au temps t :

$$x_t = x_0 \exp\left(-\int_0^t d\tau \frac{k_\tau}{\gamma}\right) + \int_0^t d\tau \left(\frac{h_\tau}{\gamma} + \eta_\tau \sqrt{\frac{2T_\tau}{\gamma}}\right) \exp\left(-\int_\tau^t d\tau' \frac{k_{\tau'}}{\gamma}\right), \tag{5.26}$$

qui est aussi une variable aléatoire gaussienne grâce à la linéarité de l'équation de Langevin et parce que la distribution de probabilité de x_0 est une distribution d'équilibre gaussienne à la température T_0, c'est-à-dire $p_0(x_0) = \exp(-k_0 x_0^2/(2T_0))/Z(k_0)$ avec $Z(k_0)$ la fonction de partition. Grâce à l'Eq. 5.26, nous obtenons

$$\mu_t \equiv \langle x_t \rangle_{[h_t]} = \int_0^t d\tau \frac{h_\tau}{\gamma} \exp\left(-\int_\tau^t d\tau' k_{\tau'}/\gamma\right), \tag{5.27}$$

$$\begin{aligned} \sigma_t^2 &\equiv \langle x_t^2 \rangle_{[h_t]} - \langle x_t \rangle_{[h_t]}^2, \\ &= \langle x_0^2 \rangle \exp\left(-2\int_0^t d\tau k_\tau/\gamma\right) + \int_0^t d\tau \frac{2T_\tau}{\gamma} \exp\left(-2\int_\tau^t du k_u/\gamma\right). \end{aligned} \tag{5.28}$$

La dérivée fonctionnelle de l'Eq. 5.27 par rapport à $h_{t'}$ donne directement la fonction de réponse

$$R(t,t') = \left.\frac{\delta \langle x_t \rangle_{[h.]}}{\delta h_{t'}}\right|_{h\to 0} = \frac{1}{\gamma} \exp\left(-\int_{t'}^t d\tau k_\tau/\gamma\right). \tag{5.29}$$

Comme nous allons le montrer, ce résultat peut être retrouvé directement en utilisant le théorème de fluctuations dissipation modifié de l'Eq. 2.13. Puisque x_t est une variable gaussienne, nous en déduisons que la fonction de densité de probabilité au temps t est

$$p_t(x, [h.]) = \frac{1}{(2\pi\sigma_t^2)^{1/2}} \exp\left[\frac{-1}{2\sigma_t^2}\left(x - \int_0^t d\tau \frac{h_\tau}{\gamma} \exp\left(-\int_\tau^t d\tau' k_{\tau'}/\gamma\right)\right)^2\right]. \tag{5.30}$$

Notons que σ_t^2 ne dépend pas de la perturbation $[h_.]$ mais la valeur moyenne μ_t par contre en dépend. Pour obtenir la fonction de densité de probabilité $\pi_t(x,h)$, nous rendons la perturbation constante et utilisons le fait que $\pi_t(x,h) = p_t(x,[h])$ pour avoir :

$$\pi_t(x,h) = \frac{1}{(2\pi\sigma_t^2)^{1/2}} \exp\left[\frac{-1}{2\sigma_t^2}\left(x - \frac{h}{\gamma}\int_0^t d\tau \exp\left(-\int_\tau^t d\tau' k_{\tau'}/\gamma\right)\right)^2\right]. \tag{5.31}$$

Nous voyons concrètement ici que $\pi_t(x,h_t)$ est distincte de la solution exacte $p_t(x)$ que nous notons ici plus pédestrement $p_t(x,[h_.])$. Dès lors que nous avons maintenant la fonction de référence π_t, nous pouvons calculer la fonction réponse. Dans ce but, nous écrivons $\psi_t(x,h) = -\ln \pi_t(x,h)$ et sa dérivée par rapport à h :

$$\partial_h \psi_t(x,h) = -\frac{1}{\sigma_t^2}(x - hI_t)I_t, \tag{5.32}$$

où

$$I_t \equiv \frac{1}{\gamma}\int_0^t d\tau \exp\left(-\int_\tau^t d\tau' k_{\tau'}/\gamma\right), \tag{5.33}$$

d'où résulte

$$\langle \partial_h \psi_{t'}(x_{t'}) x_t\rangle|_{h\to 0} = -\frac{I_{t'}}{\sigma_{t'}^2}\,\langle x_t x_{t'}\rangle|_{h\to 0}\,. \tag{5.34}$$

Cette dernière expression requiert la fonction de corrélation à deux temps pour x qui peut être obtenue depuis l'Eq. 5.26. Si l'on prend $t' < t$, on a

$$\langle x_{t'} x_t\rangle = \mu_t\mu_{t'} + \sigma_{t'}^2 \exp\left(-\int_{t'}^t d\tau k_\tau/\gamma\right). \tag{5.35}$$

Puisque $\mu_t = \mu_{t'} = 0$ dans la limite $h \longrightarrow 0$, nous obtenons

$$\begin{aligned}\langle \partial_h \psi_{t'}(x_{t'}) x_t\rangle|_{h\to 0} &= -I_{t'} \exp\left(-\int_{t'}^t d\tau k_\tau/\gamma\right), \\ &= -\frac{1}{\gamma}\int_0^{t'} d\tau \exp\left(\int_0^\tau d\tau' k_{\tau'}/\gamma - \int_0^t d\tau' k_{\tau'}/\gamma\right).\end{aligned} \tag{5.36}$$

A présent, en prenant l'opposé de la dérivée par rapport au temps t', nous obtenons la fonction de réponse de l'Eq. 5.29, ce qui fournit une vérification de l'Eq. 2.99 sur cet exemple particulier. Remarquons que la fonction de réponse n'est pas invariante par translation dans le temps (ce n'est pas une fonction seulement de la différence de temps $t - t'$) en général quand la constante de raideur est dépendante du temps. De plus, cette fonction de réponse a la propriété d'être indépendante de la variation du protocole de température.

3.2 Théorème de fluctuations détaillé pour $\mathcal{Y}$ et dynamique de Langevin linéaire.

Aux paragraphes précédents, nous avons perturbé à l'aide d'une force extérieure h_t l'évolution d'une particule de Langevin dans un piège harmonique de raideur k_t et obtenu la réponse pour la position x_t de la particule. Nous illustrons à présent une conséquence de la relation de fluctuations détaillée de l'Eq. 3.127 pour ce problème. Nous pouvons obtenir une expression

explicite de $\mathcal{Y}$ en utilisant sa définition donnée à l'Eq. 3.56 et la dérivée de $\psi_t(x,h)$ fournie à l'Eq. 5.32 :

$$\mathcal{Y}[x_.] = -\int_0^t d\tau \frac{\dot{h}_\tau I_\tau}{\sigma_\tau^2}(x_\tau - h_\tau I_\tau), \tag{5.37}$$

où σ_t^2 est la variance de la position définie à l'Eq. 5.28 et I_t la fonction définie à l'Eq. 5.33. L'expression de $\mathcal{Y}$ est linéaire en x_τ et cette observable est ainsi un processus aléatoire gaussien. La moyenne et la variance de $\mathcal{Y}$ sont données respectivement par

$$\langle \mathcal{Y} \rangle = \int_0^t d\tau \frac{\dot{h}_\tau I_\tau}{\sigma_\tau^2}(h_\tau I_\tau - \mu_\tau), \tag{5.38}$$

$$\langle \mathcal{Y}^2 \rangle - \langle \mathcal{Y} \rangle^2 = \int_0^t d\tau \int_0^t d\tau' \frac{\dot{h}_\tau I_\tau \dot{h}_{\tau'} I_{\tau'}}{\sigma_\tau^2 \sigma_{\tau'}^2} \left(\langle x_\tau x_{\tau'} \rangle - \mu_\tau \mu_{\tau'} \right), \tag{5.39}$$

où μ_τ est la position moyenne de l'Eq. 5.27. En transformant l'équation précédente à l'aide d'une intégration par parties, nous trouvons que $\langle \mathcal{Y}^2 \rangle - \langle \mathcal{Y} \rangle^2 = 2\langle \mathcal{Y} \rangle$. Puisque $\mathcal{Y}$ est un processus gaussien, cette relation implique que la densité de probabilité $P(\mathcal{Y}[x_.] = \mathcal{Y})$ satisfait la relation de fluctuations détaillée suivante

$$\frac{P(\mathcal{Y}[x_.] = \mathcal{Y})}{P(\mathcal{Y}[x_.] = -\mathcal{Y})} = \exp(\mathcal{Y}), \tag{5.40}$$

que nous avons également confirmée grâce à la détermination numérique de la distribution de $\mathcal{Y}$ comme montré aux figures 5.7 et 5.8. Cependant, cette relation de fluctuations détaillée n'est qu'une conséquence du DFT de l'Eq. 3.127 pour les observables gaussiennes. En effet, aucun processus dual et renversé n'est invoqué dans le résultat. La relation obtenue provient du fait que la dynamique duale et renversée est aussi linéaire pour ce problème puisque nous avons, selon l'Eq. 3.108, un terme convectif qui est

$$\hat{\bar{u}}_t(x,h_t) = \frac{k_{\tau-t}}{\gamma}x_t - \frac{h_{\tau-t}}{\gamma} - 2D_{\tau-t}\frac{x_t - h_{\tau-t}I_{\tau-t}}{\sigma_{\tau-t}^2}. \tag{5.41}$$

Cette linéarité permet à nouveau d'obtenir la distribution de référence de la dynamique duale et renversée, i.e. $\hat{\bar{\pi}}_t(x,h)$, la fonctionnelle $\hat{\bar{\mathcal{Y}}}$ linéaire en x_t et enfin la distribution gaussienne de $\hat{\bar{\mathcal{Y}}}$. Les distributions $P(\mathcal{Y}[x_.] = \mathcal{Y})$ et $\hat{\bar{P}}(\hat{\bar{\mathcal{Y}}}[x_.] = \mathcal{Y})$ étant toutes deux gaussiennes et vérifiant une relation de fluctuations détaillée, nous nous trouvons exactement dans les circonstances évoquées au paragraphe 2.3 du chapitre 3. C'est pourquoi il est normal d'obtenir la relation de fluctuations détaillée de l'Eq. 5.40. Pour finir, nous voulons souligner que ce résultat est général pour les dynamiques de Langevin linéaires. Nous avons notamment vérifié dans la Ref. [44] qu'il pouvait être étendu au cas d'une dynamique de Langevin à plusieurs dimensions.

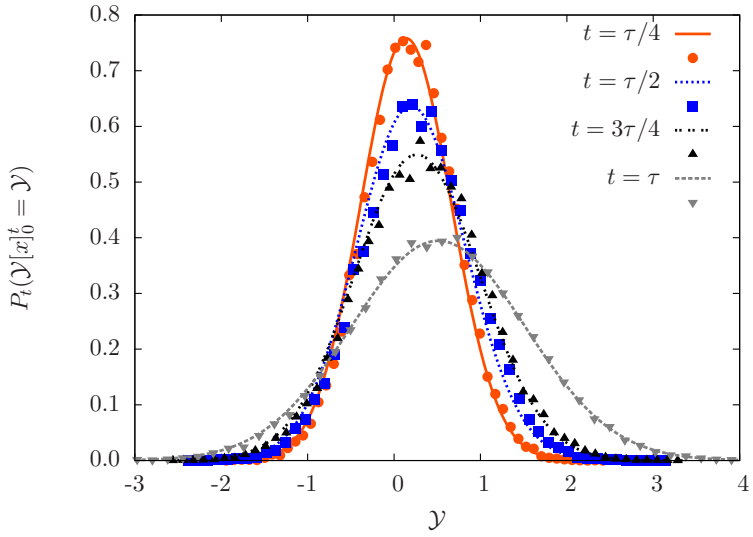


FIGURE 5.7 – Distribution de probabilité $P_t(\mathcal{Y}[x_.]_0^t = \mathcal{Y})$ à cinq temps différents t pour une particule suivant une dynamique de Langevin dans un piège harmonique. Les symboles représentent une estimation de $P_t(\mathcal{Y}[x_.]_0^t = \mathcal{Y})$ basée sur 10^5 trajectoires de durée totale $\tau = 5.12$. Les lignes en traits pleins sont les distributions de probabilité gaussiennes qui ont la valeur moyenne et la variance données respectivement aux Eqs. 5.38 et 5.39. Le système est à $t > 0$ dans un état hors de l'équilibre à cause de la constante de raideur dépendante du temps $k_t = 5 + 2.5\sin(\frac{\pi t}{\tau})$, et du bain thermique à température variable qui commence à $T_0 = 5$ à $t = 0$ et prend la valeur $T_t = 1$ pour $t > 0$. Le coefficient de friction est $\gamma = 1$. Ce système est de surcroît perturbé par une force selon le protocole $h_t = 5\sin(\frac{\pi t}{\tau})$.

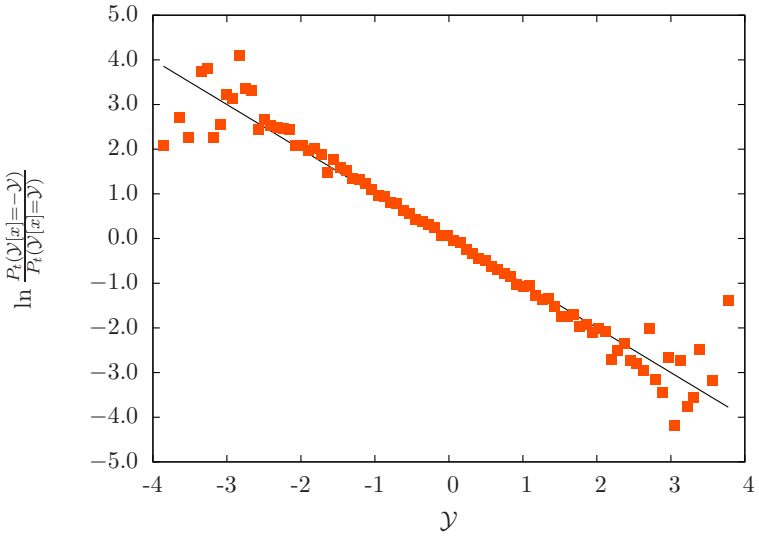


FIGURE 5.8 – Test numérique de la relation de fluctuations détaillée de l'Eq. 5.40 satisfaite par la distribution de probabilité de $\mathcal{Y}$. Ici les observables $\mathcal{Y}$ sont calculées jusqu'au temps $\tau = 5.12$, et tous les autres paramètres sont les mêmes que ceux de la figure 5.7.

3.3 Seconde loi pour une particule dans un piège de raideur oscillante

Dans la section précédente, nous avons utilisé le même paramètre de contrôle pour créer l'état non-stationnaire hors de l'équilibre et pour induire la transition entre les états non-stationnaires initiaux et finaux. A l'inverse, dans cette section, nous considérons une particule de Langevin dans un piège harmonique de raideur oscillante créant l'état non-stationnaire de référence et soumise à une force non conservative h_t suivant un protocole linéaire par morceaux engendrant la transition. Tout comme précédemment, la position x_t de la particule suit l'équation différentielle stochastique suivante

$$\gamma \dot{x}_t = -k_t x_t + h_t + \eta_t \sqrt{2\gamma T}, \tag{5.42}$$

avec la température T qui est choisie constante ici. Nous avons vu que x_t était un processus gaussien et donné les probabilités $p_t(x, [h_t])$ et $\pi_t(x, h)$ aux Eqs. 5.30 et 5.31. Nous pouvons donc déterminer numériquement $\mathcal{Y}$ et le terme de bord $\Delta S_b(t_{df})$ qui vaut $\ln \pi_{t_{df}}(x_{t_{df}}, h_{t_{df}}) - \ln p_{t_{df}}(x_{t_{df}})$. Comme dans le cas du système à deux états, nous confirmons $\langle \mathcal{Y} \rangle \geq - \langle \Delta S_b \rangle$ pour toutes les durées de forçage t_d, cf. figure 5.9.

Conclusion

Nous avons présenté ici l'illustration de notre travail de thèse sur des modèles simples ou emblématiques de la physique statistique hors de l'équilibre. D'autres modèles pourraient faire l'objet de travaux semblables comme le modèle sphérique, les modèles d'exclusion ou le modèle d'Ising couplé à deux thermostats, etc. Il serait utile de considérer des systèmes plus riches

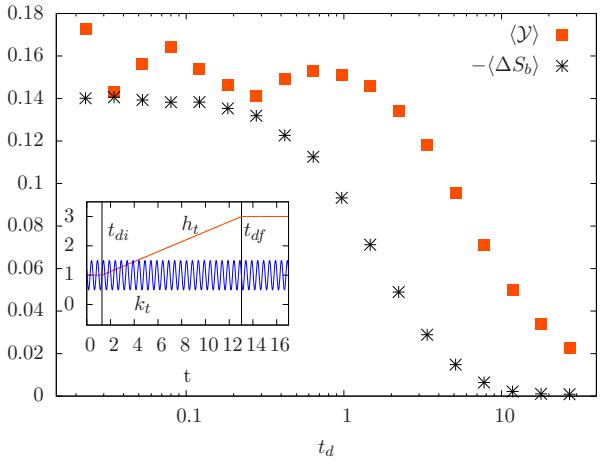


FIGURE 5.9 – Encart : Transitions entre deux états non-stationnaires correspondant à des forces $h_{t_{di}} = 1.3$ et $h_{t_{df}} = 3$. La constante de raideur du piège oscille avec une période de 0.5 autour de la valeur 1 avec une amplitude de 0.5. La température utilisée est de $T = 5$, la friction est $\gamma = 1$.

pour étudier par exemple les fluctuations hors de l'équilibre des phénomènes critiques ou les relations de fluctuations pour les systèmes contrôlés en fonction de la complexité de l'algorithme de contrôle.

Chapitre 6

Thermodynamique stochastique et colloïdes magnétiques

Introduction

Depuis leur découverte, les relations de fluctuations ont fait l'objet d'un certain nombre de vérifications expérimentales : Sous leurs formes intégrées avec l'égalité de Jarzynski [51, 131] ou l'égalité de Hatano et Sasa [132] ou sous leurs formes détaillées avec une particule colloïdale manipulée dans un piège harmonique [133] ou anharmonique [134]. Certains systèmes biologiques comme les moteurs moléculaires [50] ou les brins d'ARN manipulés à l'aide de pinces optiques [52] ont permis eux aussi de faire avancer la compréhension des relations de fluctuations.

Dernièrement un pas dans la direction de la théorie de l'information a également été fait permettant de généraliser l'égalité de Jarzynski aux systèmes opérant sous l'action d'un système contrôle (feedback) [135]. Récemment, ces idées ont brillamment été vérifiées dans une expérience démontrant la possibilité de convertir de l'information en travail, en exploitant les fluctuations thermiques à l'aide du système de contrôle [136]. De nombreuses extensions ou applications sont possibles, améliorant notamment notre compréhension du second principe. Il a par exemple été possible d'illustrer le principe de Landauer sur une expérience utilisant un piège bistable permettant de faire passer une seule particule d'un puit à l'autre du piège [124] : Toute opération logique irréversible est accompagnée d'une dissipation d'énergie. Ainsi l'information recueillie pour obtenir de l'énergie doit être effacée pour commencer un nouveau cycle.

Parmi les systèmes expérimentaux où les fluctuations sont de première importance figurent les suspensions de particules colloïdales. Ces particules de taille micrométrique peuvent de nos jours être préparées dans un grand nombre de formes : fonctionnalisation de surface, remplissage en volume avec des constituants variés, etc. Nous décrivons et modélisons dans ce chapitre une expérience en cours de réalisation au Laboratoire Colloïdes et Matériaux Divisés utilisant des particules colloïdales magnétiques. Ces colloïdes ont été utilisés pour de multiples applications dans ce laboratoire : mesure de forces à l'aide de colloïdes magnétiques [137], analyse de l'expansion thermique de chaînes de colloïdes [138], étude des propriétés de croissance de filaments d'actine lorsqu'ils sont soumis à des forces extérieures [139].

Le but de notre travail est d'étudier expérimentalement les relations de fluctuations et notamment la relation de G. Crooks caractérisant les symétries des distributions de travail. À long terme, nous souhaitons pouvoir considérer plusieurs degrés de liberté couplés car la majorité

des expériences a utilisé un seul colloïde dans un potentiel harmonique ou un pendule de torsion [140, 141]. Nous avons donc choisi une expérience utilisant plusieurs colloïdes. Cependant, nous avons constaté que la présence de plusieurs particules proches les unes des autres rend le système plus complexe : la diffusion des particules est dépendante de leurs positions. Des études théoriques concernant les relations de fluctuations ont été réalisées pour ce cas précis et nous les vérifions numériquement dans ce chapitre. Les travaux présentés ici sont encore en cours et les résultats expérimentaux fournis sont le fruit d'expériences préliminaires.

Nous étudions un système de particules colloïdales indéformables plongées dans l'eau à température ambiante et soumises à un champ magnétique extérieur. Ces particules contiennent des grains d'oxyde de fer les rendant paramagnétiques. Un dipôle est donc induit permettant aux colloïdes d'interagir entre eux : Les dipôles s'alignent dans la direction du champ extérieur et forment une chaîne de particules relativement proches évoluant dans un espace à deux dimensions. En effet, les particules étant plus denses que le fluide, elles sédimentent jusqu'à se trouver à une distance du fond de la cellule de l'ordre de la longueur de Debye, distance caractéristique de la répulsion électrostatique dans les électrolytes. La chaîne obtenue constitue un système de taille réduite pour lequel les fluctuations sont mesurables à l'aide d'une caméra vidéo montée sur un microscope. Ce système est donc idéal pour l'étude de la thermodynamique stochastique : Les potentiels d'interaction sont relativement bien connus, le nombre de degrés de liberté est petit mais ajustable, les mesures sont relativement simples techniquement et le système peut être manipulé facilement en modifiant le champ magnétique appliqué. De nombreuses études sont possibles avec un tel système. Nous avons choisi de vérifier dans un premier temps que les distributions de travail fourni à un dimère de deux colloïdes suivent la relation de Crooks. La distance séparant le centre des deux colloïdes n'étant que très légèrement supérieure à leur diamètre, nous explorons un régime où les interactions hydrodynamiques sont importantes : le coefficient de diffusion des particules est anisotrope et dépendant de la distance entre les deux billes. À notre connaissance, il n'existe pas à ce jour de travaux expérimentaux sur la relation de Crooks pour une particule brownienne évoluant sous l'effet d'un bruit gaussien multiplicatif, c'est pourquoi nous avons envisagé ce travail. Par ailleurs, une seule étude expérimentale a été réalisé à ce jour pour une bille dans un potentiel anharmonique [134], et l'essentiel des expériences utilisant des colloïdes est limité à une seule bille le plus souvent dans un potentiel harmonique.

1 Interaction entre deux colloïdes

Les colloïdes magnétiques interagissent via une force électrostatique et une force dipolaire magnétique. Cette force dipolaire magnétique est le fruit de l'apparition de dipôles induits par le champ d'excitation magnétique extérieur $\boldsymbol{H}$. Nous supposerons que l'amplitude des dipôles sera indépendante de leur position ce qui revient à considérer que l'énergie magnétique V_m est constante. D'autre part, la force électrostatique résulte de la présence d'ions monovalents dans la solution où se trouvent les billes magnétiques. Nous supposons que l'électrolyte est toujours à l'équilibre pour modéliser les effets de cette force. L'énergie potentielle totale V est donc

$$V(r,\theta) = V_e(r) + V_{dm}(r,\theta) + V_m \tag{6.1}$$

où r est la distance entre les particules, θ l'angle entre le rayon vecteur et la direction du champ magnétique ; V_e, V_{dm} et V_m sont respectivement les énergies potentielles électriques, dipolaires magnétiques et magnétiques.

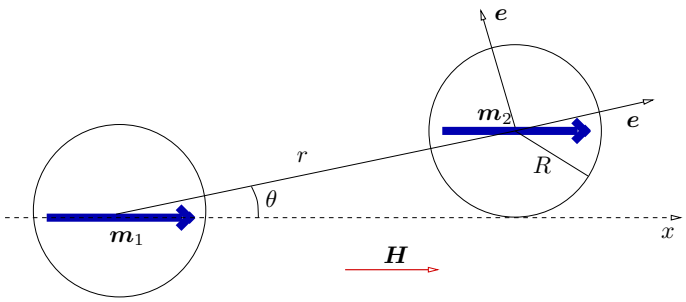


FIGURE 6.1 – Deux colloïdes magnétiques de moments magnétiques $\boldsymbol{m}_1$ et $\boldsymbol{m}_2$ séparés d'une distance r et plongés dans un champ d'excitation magnétique extérieur uniforme $\boldsymbol{H}$. L'angle θ représente l'angle entre le rayon vecteur et le champ magnétique.

1.1 Interaction électrostatique

Les particules colloïdales utilisés sont fonctionnalisées en surface par des groupement d'acide carboxylique. Ces groupements, en contact avec l'eau, suivent la réaction

$$COOH + H_2O \rightleftarrows RCOO^- + H_3O^+ \tag{6.2}$$

et rendent les particules colloïdales chargées. Ce faisant, les colloïdes se repoussent via une interaction d'origine électrostatique décrite par l'équation de Poisson-Boltzmann [142]. Cette interaction résulte du potentiel électrique non nul à la surface des colloïdes. Ce dernier agit sur la distribution des ions en solution. Nous devons donc déterminer l'expression de la concentration $c^{\pm}$ de chaque espèce d'ion ou, de façon équivalente, celle du potentiel électrique $\mathcal{V}_e$ entre les deux sphères lorsque les ions sont à l'équilibre. Pour cela, nous allons chercher tout d'abord l'expression du potentiel quand la solution est comprise entre deux plans et nous revenons à la géométrie sphérique grâce à l'approximation de B. Derjaguin valable pour une interaction à portée faible devant le rayon des sphères.

Nous considérons donc des ions et des contre-ions présents à la concentration moyenne c_0 dans la solution. Ces ions interagissent avec le potentiel moyen créé par l'ensemble des autres ions sachant que le potentiel est constant et égal sur les deux plans par raison de symétrie. Le problème étant invariant par translation parallèlement au plan, seul importe la distance x au plan. L'équation de Poisson vérifiée par le potentiel électrique $\mathcal{V}_e(x)$ est donc

$$\partial_x^2 \mathcal{V}_e(x) = -\rho_e(x)/\varepsilon \tag{6.3}$$

où $\rho_e(x)$ est la densité de charge, ε la permittivité diélectrique du milieu. À l'équilibre thermique, la densité de charge $\rho_e(x) = ec^+(x) - ec^-(x)$ est donnée par la somme des distributions de Boltzmann pour chacun des ions

$$\rho_e(x) = ec_0 \left(e^{\beta e \mathcal{V}_e(x)} - e^{-\beta e \mathcal{V}_e(x)}\right) \tag{6.4}$$

où c_0 est la concentration moyenne de chaque espèce d'ions et e la charge élémentaire. Encore une fois, nous considérons la situation où le bain est à l'équilibre même si il est en contact avec les billes colloïdales qui seront mise hors de l'équilibre, autrement dit, la relaxation du bain est

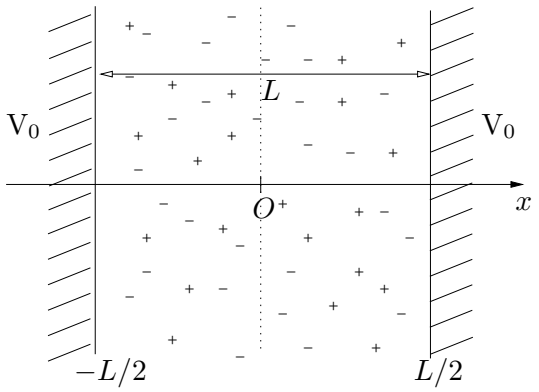


FIGURE 6.2 – Un électrolyte monovalent entre deux plans infinis séparés d'une distance L.

beaucoup plus rapide que la dynamique des colloïdes. L'équation de Poisson devient avec ce choix de densité de charges l'équation de Poisson-Boltzmann. Cette équation est soluble à une dimension [143] mais nous allons plutôt utiliser une forme approchée valable lorsque l'énergie potentielle électrostatique $e\mathcal{V}_e(x)$ est faible devant l'énergie thermique. Il est alors possible de linéariser l'Eq.6.4 ce qui conduit à l'équation de Debye-Hückel

$$\partial_x^2 \mathcal{V}_e(x) = \kappa^2 \mathcal{V}_e(x) \tag{6.5}$$

où $\kappa = \sqrt{2e^2 c_0 \beta/\varepsilon}$ est l'inverse de la longueur de Debye pour un électrolyte monovalent, c'est-à-dire constitué d'ions ne portant qu'une seule charge élémentaire (positive ou négative) comme c'est le cas ici. La solution de cette équation est $\mathcal{V}_e(x) = K_1 \cosh(\kappa x) + K_2 \sinh(\kappa x)$ où K_1 et K_2 sont des constantes à déterminer en utilisant la valeur du potentiel sur les plans situés en $x = \pm L/2$, si l'on choisit l'origine $x = 0$ au milieu des deux plans. Nous avons donc $\mathcal{V}_e(\pm L/2) = V_0$ qui impose que $K_2 = 0$ et $K_1 = V_0/\cosh(\kappa L/2)$. Le potentiel en fonction de la distance x s'écrit alors

$$\mathcal{V}_e(x) = V_0 \frac{\cosh(\kappa x)}{\cosh(\kappa L/2)}. \tag{6.6}$$

Ce potentiel crée une concentration des ions non uniforme engendrant l'apparition d'une pression osmotique. La concentration des ions étant faible, la pression osmotique est donnée en considérant que chaque espèce d'ions suit une loi de gaz parfait et donc par linéarité

$$P_o(x, L) = (c^+(x) + c^-(x))/\beta = c_0 \left(e^{\beta e \mathcal{V}_e(x)} + e^{-\beta e \mathcal{V}_e(x)}\right)/\beta \simeq 2c_0/\beta + c_0 \beta e^2 \mathcal{V}_e^2(x) \tag{6.7}$$

où $2c_0/\beta$ est la référence de pression loin des deux plans. L'excès de pression osmotique au milieu des deux plans distants de L est donc

$$P_o^{ex}(0, L) = \frac{\varepsilon \kappa^2 V_0^2}{2\cosh^2(\kappa L/2)}. \tag{6.8}$$

À présent que nous connaissons cette excès de pression entre deux plans, on utilise l'approximation de B. Derjaguin [144] pour obtenir la force qu'exerce les sphères l'une sur l'autre. Pour cela, nous allons calculer la force de pression exercée sur le plan médian entre les deux sphères

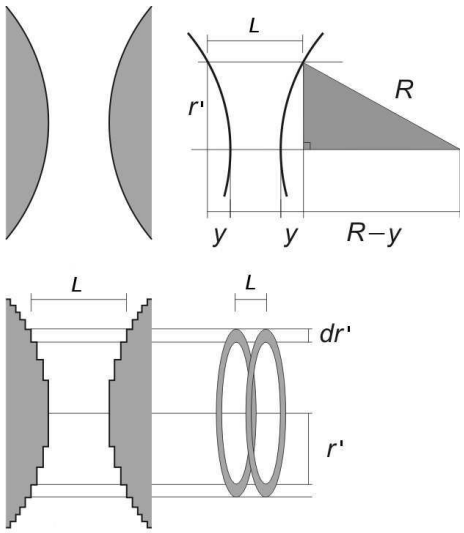


FIGURE 6.3 – Schéma définissant les différentes longueurs utilisées pour réaliser l'approximation de B. Derjaguin entre deux sphères identiques.

puisque les sphères se repoussent en appuyant chacune sur ce plan. La figure 6.3 nous indique comment exprimer l'élément de surface $\mathrm{d}a = 2\pi r' \mathrm{d}r'$ en fonction de la différentielle $\mathrm{d}L$. En effet, nous avons $R^2 = (R-y)^2 + r'^2$ qui implique pour les différentielles $2\pi r' \mathrm{d}r' = 2\pi R(1 - y/R)\mathrm{d}y$. Dans la limite où la distance entre les sphères est faible devant leur rayon R et puisque $\mathrm{d}L = 2\mathrm{d}y$, nous trouvons que l'intégrale de l'excès de pression sur le disque dans le plan médian s'exprime comme

$$F_e(r) = \int \mathrm{d}a \; P_o^{ex} = \int_{r-2R}^{\infty} \mathrm{d}L \; P_o^{ex}(0, L)\pi R = \pi\varepsilon V_0^2 \kappa R \left[1 - \tanh(\kappa(r-2R)/2)\right] \tag{6.9}$$

où r est la distance séparant le centre des deux sphères. Dans la mesure où l'interaction est de courte portée ($1/\kappa \ll R$), nous avons envoyé vers l'infini la borne supérieure de l'intégration sur L. Le potentiel $V_e(r)$ associé à cette force est alors donné par

$$V_e(r) = 2\pi\varepsilon V_0^2 R\beta \ln\left(1 + e^{-\kappa(r-2R)}\right) \tag{6.10}$$

en unité d'énergie thermique. Cette expression est valide pour des sphères proches en comparaison de leur rayon et séparées par une solution diluée d'ions monovalents. Leur énergie électrostatique doit être faible devant l'énergie thermique. La longueur de Debye est également bien inférieure au rayon des sphères. Dans les conditions expérimentales choisies, nous utilisons le nombre sans dimension $\alpha = 2\pi\varepsilon V_0^2 R\beta = 1796$. ($V_0 = -35$ mV, $R = 1.44$ μm et $1/\kappa = 25.6$ nm)

1.2 Interaction dipolaire magnétique

Le champ d'excitation magnétique appliqué sur les billes induit une polarisation de ces dernières. Les billes alignent alors leur moment dipolaire le long du champ d'excitation magnétique extérieur $\boldsymbol{H} = H\boldsymbol{e}_x$. Nous considérons que ce champ est suffisamment élevé pour que

les composantes orthogonales au champ des moments dipolaires $\boldsymbol{m}_1$ et $\boldsymbol{m}_2$ des colloïdes soient négligeables (en d'autres termes les fluctuations d'orientation de $\boldsymbol{m}_i$ sont négligées). Le champ magnétique est également supposé homogène dans la zone visitée par les colloïdes. Dans ces circonstances, l'énergie d'interaction entre les deux dipôles est en unité d'énergie thermique

$$V_{dm}(\boldsymbol{r}) = \beta\frac{\mu_0}{4\pi}\left(\frac{\boldsymbol{m}_1\cdot\boldsymbol{m}_2}{r^3} - 3\frac{(\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{m}_1)(\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{m}_2)}{r^5}\right), \tag{6.11}$$

avec μ_0 la perméabilité du vide. Les billes étant identiques et le champ homogène, les moments dipolaires sont égaux, i.e. $||\boldsymbol{m}_1|| = ||\boldsymbol{m}_2|| = m$. En coordonnées polaires, nous avons alors

$$V_{dm}(r,\theta) = \beta\frac{\mu_0 m^2}{4\pi}\left(\frac{1}{r^3} - \frac{3\cos^2\theta}{r^3}\right). \tag{6.12}$$

Afin de caractériser complètement cette interaction, nous devons déterminer le moment dipolaire m induit par le champ d'excitation magnétique. L'aimantation induite dans le second colloïde au point (r,θ) par la première particule de moment dipolaire magnétique $\boldsymbol{m}_1 = m\boldsymbol{e}_x$ est donnée par

$$\boldsymbol{M}(r,\theta) = \frac{m}{4\pi r^3}\left(2\cos(\theta)\boldsymbol{e}_r + \sin(\theta)\boldsymbol{e}_\theta\right). \tag{6.13}$$

et le champ magnétique total en ce point vaut donc $\boldsymbol{B} = \mu_0(\boldsymbol{H} + \boldsymbol{M})$. Pour les matériaux paramagnétiques, l'aimantation dépend linéairement du champ magnétique local $\boldsymbol{B}$ de telle sorte que le moment dipolaire de la seconde bille est

$$\boldsymbol{m}_2 = \frac{4}{3}\pi R^3\frac{\chi\boldsymbol{B}}{\mu_0} \tag{6.14}$$

où χ est la susceptibilité magnétique du matériaux constituant les billes. Le moment dipolaire ainsi obtenu n'est pas un vecteur orienté dans la direction $\boldsymbol{e}_x$ du champ extérieur à cause de la composante selon $\boldsymbol{e}_y$ de l'aimantation. Nous considérons uniquement la composante selon $\boldsymbol{e}_x$ de l'aimantation

$$M^x = \boldsymbol{M}\cdot\boldsymbol{e}_x = \frac{m}{4\pi r^3}\left(2\cos^2(\theta) - \sin^2(\theta)\right) \simeq \frac{2m}{4\pi r^3}, \tag{6.15}$$

compte tenu du fait que l'angle θ est faible (de l'ordre de 0.1 rad). Nous obtenons ainsi une équation pour le moment dipolaire magnétique m

$$m = \frac{4\pi R^3\chi}{3\mu_0}(H\mu_0 + \frac{2\mu_0 m}{4\pi r^3}) \tag{6.16}$$

ou de façon équivalente

$$m = \frac{4\pi R^3\chi H\mu_0}{3\mu_0\left(1 - \frac{2\chi R^3}{3r^3}\right)}. \tag{6.17}$$

Le potentiel d'interaction magnétique entre les deux colloïdes est donc

$$V_{dm}(r,\theta) = \lambda_0(r)H_e^2 d^3\left(\frac{1}{r^3} - \frac{3\cos^2\theta}{r^3}\right) \quad \text{avec} \quad \lambda_0(r) = \frac{\pi\beta R^3\chi^2}{18\mu_0}\frac{1}{\left(1 - \frac{2\chi R^3}{3r^3}\right)^2}. \tag{6.18}$$

où nous avons posé $d = 2R$ et $H_e = H\mu_0$ le paramètre de contrôle de l'expérience que nous évaluons toujours en millitesla (mT). La fonction $\lambda_0(r)$ est représentée à la figure 6.4 et subit une variation de l'ordre de 1 pour-cent dans la zone visitée par les colloïdes (r allant de 3.14 à 3.22 micromètres comme montré à la figure 6.5). Nous choisissons donc de prendre cette fonction constante et égale à $\lambda_0 = 293\,\mathrm{mT}^{-2}$.

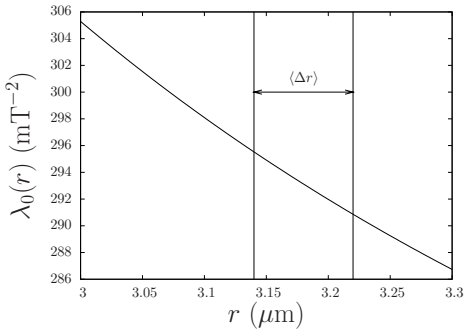


FIGURE 6.4 – λ_0 en fonction de la distance r entres les colloïdes.

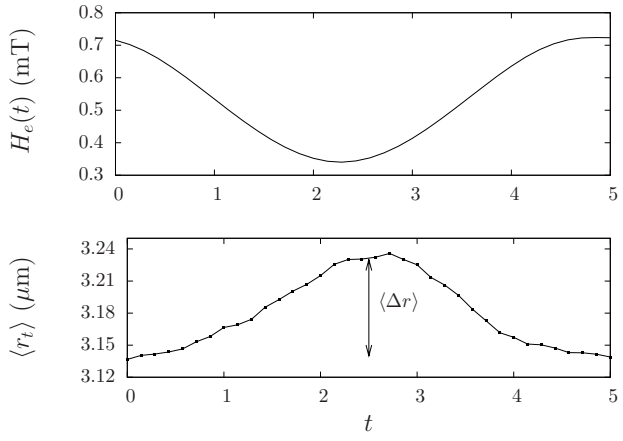


FIGURE 6.5 – Champ magnétique appliqué sur le doublet de colloïdes (en haut) et distance moyenne entre les particules mesurés expérimentalement (en bas) et tracés en fonction du temps.

1.3 Interaction avec le champ magnétique

L'énergie potentielle magnétique du dipôle $\boldsymbol{m}_2$ dans le champ d'excitation magnétique $\boldsymbol{H}$ s'écrit en unité d'énergie thermique

$$V_m(r) = -\beta m H_e = -\frac{4\pi R^3 \beta \chi H_e^2}{3\mu_0 \left(1 - \frac{2\chi R^3}{3r^3}\right)} + C \tag{6.19}$$

où C est choisie pour que l'énergie potentielle soit nulle à l'infini. L'énergie potentielle magnétique fluctue grâce aux fluctuations de position des billes magnétiques ce qui change alors l'amplitude m du moment dipolaire. La description de l'interaction entre les colloïdes ne requiert cependant pas de considérer m dépendant de l'espace en première approximation. Nous considérons donc que le moment dipolaire est indépendant de la position des billes colloïdales. Ceci rend le gradient de l'énergie potentielle magnétique nul impliquant que cette interaction n'engendre aucune force sur le dipôle.

1.4 Distribution d'équilibre

Afin d'évaluer la justesse de la modélisation du dispositif expérimental, nous avons comparé les distributions d'équilibre qui proviennent de la loi de Boltzmann avec l'énergie potentielle totale $V(r, \theta)$ et celles obtenues expérimentalement. Nous montrons à la figure 6.6 ces distributions pour une valeur faible et une valeur forte du champ magnétique extérieur par rapport aux valeurs utilisées pendant l'expérience. Compte tenu des nombreuses approximations effectuées pour obtenir le potentiel de l'Eq. 6.1, l'accord est satisfaisant.

Pour une analyse plus quantitativement de la modélisation proposée, nous présentons à la figure 6.7 le potentiel théorique et le potentiel mesuré pour deux valeurs du champ magnétique. Le potentiel est obtenu dans les expériences via la mesure des distributions d'équilibre. Les figures représentent ici la quantité $-\ln p_{eq} = V - \ln Z$. Nous avons dû ajuster deux paramètres pour obtenir un recouvrement des courbes théoriques et expérimentales : L'origine des énergies et le diamètre des particules. Cela se justifie car la normalisation de la distribution expérimentale prend en compte uniquement les états visités par le système contrairement à la fonction de partition qui représente véritablement la somme sur tous les états possibles. D'autre part, en ce qui concerne l'ajustement du diamètre, des colloïdes différents ont été utilisés pour chaque expérience. La préparation de colloïdes présente donc une légère polydispersité et nous avons dû modifier le rayon des billes d'environ quelques pour-cents de leur diamètre pour obtenir un bon recouvrement des potentiels. Notons qu'il est en pratique difficile de réaliser sur plusieurs jours les expériences avec la même particule.

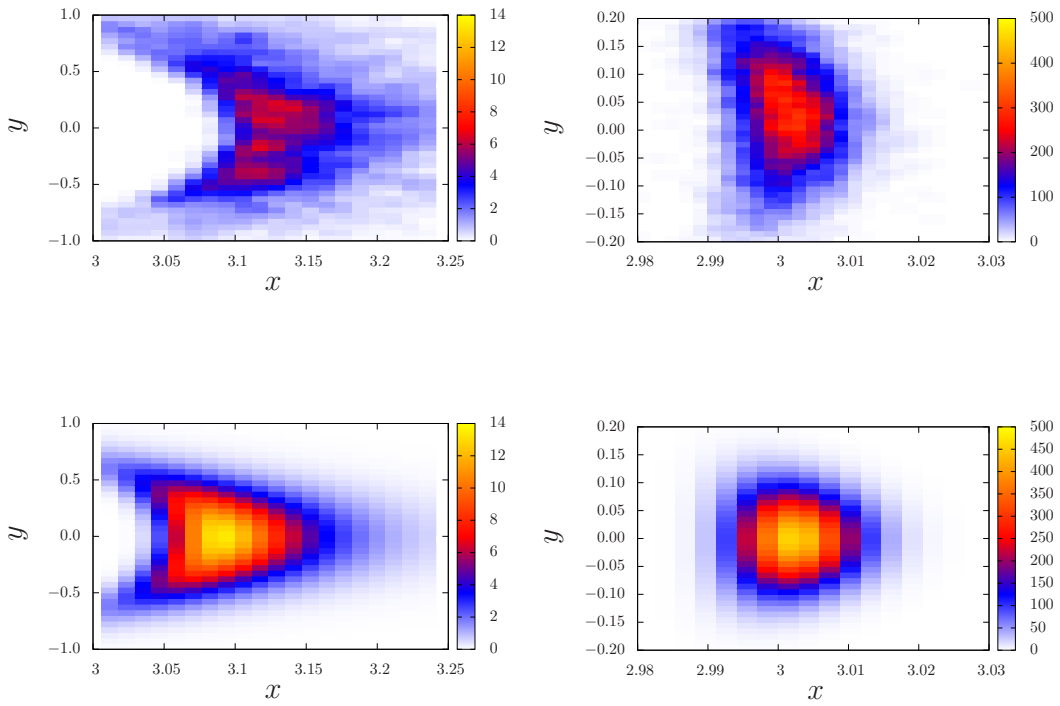


FIGURE 6.6 – Densité de probabilité de présence à l'équilibre $p_{eq}(x, H_e)$ obtenues expérimentalement (en haut) et par la distribution de Boltzmann (en bas) construite avec le potentiel $V_e(r)+V_{dm}(r,\theta)$ pour deux valeurs du champ d'excitation magnétique $H_e = 0.26\text{mT}$ (à gauche) et $H_e = 1.34\text{mT}$ (à droite).

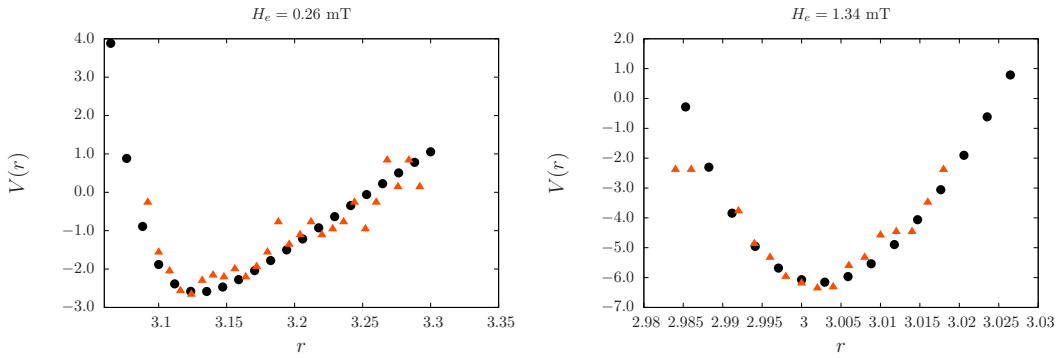


FIGURE 6.7 – Comparaison entre le potentiel $V(r)$ et les mesures expérimentales de ce potentiel. Nous avons utilisé comme paramètre d'ajustement le diamètre des billes et translaté les courbes verticalement d'environ 0.55 k_BT.

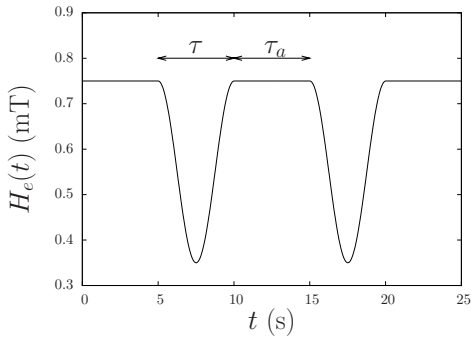


FIGURE 6.8 – Protocole expérimental pour le champ d'excitation magnétique $H_e(t)$. Le temps d'attente entre deux applications du protocole est $\tau_a = 5$s. La durée d'application du protocole est $\tau = 5$s sur cette figure.

2 Résultats expérimentaux

Dans l'expérience considérée, on fournit de l'énergie au système en changeant le champ magnétique appliqué sur les colloïdes. Cette variation du champ magnétique entraîne un changement du potentiel d'interaction dipolaire magnétique et donc un travail. Dans ce chapitre, nous considérons uniquement le cas de deux colloïdes comme présenté à la figure 6.1. Le mouvement du centre de gravité étant à priori simplement diffusif et indépendant du champ, nous ne considérons que le mouvement relatif et nous le décrivons comme d'habitude à l'aide d'une particule fictive. Les colloïdes mesurent 2.8 microns de diamètre et sont séparés d'une distance typique de 0.2 microns lorsque le champ magnétique est de 0.75mT. Au cours d'une réalisation de l'expérience, le champ magnétique évolue sur une période de sinusoïde d'amplitude 0.4mT entre le minimum à 0.35mT et le maximum à 0.75mT comme montré à la figure 6.8. Nous avons considéré deux expériences différentes où le temps d'application du protocole est plus ou moins long : $\tau = 5$s ou 35s. Les colloïdes sont à l'équilibre au début du protocole : le champ magnétique imposé est maintenu constant pendant le temps d'attente $\tau_a = 5$s. Nous considérons ce temps comme très supérieur au temps de relaxation vers l'équilibre $\tau_r \simeq \frac{\langle \delta r \rangle^2}{D}$ où $\langle \delta r \rangle$ est le déplacement typique autour du minimum de potentiel et D le coefficient de diffusion pour un colloïde seul ayant sédimenté au fond de la cellule d'étude. Notons que ce temps, de l'ordre de la milliseconde à 0.75 mT, est dépendant du champ magnétique. Il est donc plus rapide d'équilibrer le système à haut champ où le mouvement de la particule fictive est plus confiné qu'à bas champ.

Les expériences réalisées ont permis d'obtenir un ensemble de trajectoires pour la position relative des deux billes. A l'aide de l'expression suivante

$$W[\boldsymbol{r}_\cdot] = \int_0^\tau \mathrm{d}t \frac{dH_e(t)}{dt} \partial_{H_e} V(r_t, \theta_t), \tag{6.20}$$

nous avons évalué le travail fourni au doublet de particules à l'aide du champ magnétique. Nous présentons dans le tableau 6.1 les valeurs moyennes et les variances du travail obtenues expérimentalement et celles obtenues à l'aide de simulations de l'équation de Langevin pour le potentiel de l'Eq. 6.1 avec un coefficient de diffusion constant égale 0.025 $\mu\mathrm{m}^2/s$ et mesuré

		$\tau = 5s$	$\tau = 15s$	$\tau = 35s$	Friction
Simulations	$\langle W \rangle$	0.61	0.29	0.13	Γ_r et Γ_θ des
	$\langle W^2 \rangle - \langle W \rangle^2$	1.4	0.64	0.25	Eqs. 6.30 et 6.31
Simulations	$\langle W \rangle$	0.34	0.13	0.057	$\Gamma_r = \Gamma_\theta = 39.84$ s.μm^{-2}.
	$\langle W^2 \rangle - \langle W \rangle^2$	0.81	0.29	0.12	
Expérience	$\langle W \rangle$	3.7		0.77	
	$\langle W^2 \rangle - \langle W \rangle^2$	18.6		3.5	

TABLE 6.1 – Moyenne et variance des travaux en unité de k_BT obtenus lors des simulations avec coefficient de friction dépendant de l'espace comme décrit à la section 3.1 ou constant. L'existence des interactions hydrodynamiques augmente significativement le travail moyen : Le changement est du simple au double. Nous donnons à titre indicatif les résultats préliminaires des expériences.

expérimentalement. Manifestement les simulations avec ce niveau de description ne rendent pas compte de l'ordre de grandeur des travaux mesurés. Nous avons tout d'abord envisagé que la fréquence d'acquisition des positions des particules dans l'expérience pouvait être responsable de cet écart. Lorsqu'on réduit le nombre de points de mesures sur une trajectoire, on réalise une perte d'information qui conduit à une borne inférieure sur le travail dissipé [145]. Par conséquent, un nombre insuffisant de points de mesures sur une trajectoire ne peut pas expliquer que le travail soit surévalué.

Concernant la relation de fluctuations de Crooks, le protocole étant symétrique, il n'est pas nécessaire de réaliser d'expérience avec un protocole renversé. Nous attendons donc la relation

$$\ln \frac{P(W[x_.] = -W)}{P(W[x_.] = W)} = -W. \tag{6.21}$$

Sur la figure 6.9, nous voyons que cette égalité n'est pas vérifiée par les données expérimentales bien que le logarithme du rapport des distributions de probabilité soit affectivement linéaire. De notre point de vue la surestimation du travail et la sous-estimation de la pente sont liés. Nous revenons sur ce point dans la partie discussion de ce chapitre.

3 Équation du mouvement et interaction hydrodynamique

Afin de tenter d'améliorer les prédictions des simulations, nous avons pris en compte un bruit multiplicatif dans les équations de Langevin modélisant le dispositif expérimental. La distance séparant les surfaces des deux colloïdes étant de l'ordre de leur rayon, la force de frottement dépend de la position des particules. Afin de satisfaire le théorème de fluctuations dissipation, le coefficient de diffusion des billes sera donc également une fonction de l'espace. Nous écrivons tout d'abord dans cette section l'équation du mouvement déterministe de la particule fictive associée aux deux colloïdes. Nous ajoutons ensuite le terme de bruit permettant de modéliser l'agitation thermique. Les forces extérieures s'exerçant sur le doublet de particules étant négligeables, nous considérons que la position moyenne du centre de masse du système est immobile. En effet, le plan inférieur de la cellule expérimentale peut être très légèrement incliné engendrant un mouvement du doublet à cause de la gravité. Ce mouvement s'opère cependant sur un temps bien supérieur à l'échelle de temps de l'expérience.

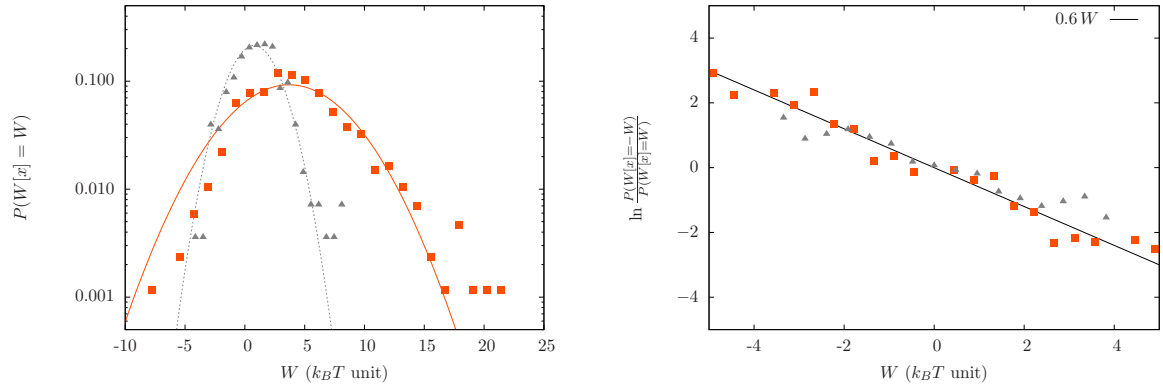


FIGURE 6.9 – Distributions de probabilité de travail expérimentales en échelle semi-logarithmique et relation de G. Crooks pour un protocole symétrique par renversement du temps. Les carrés oranges sont pour l'expérience où $\tau = 5$s et les triangles gris pour $\tau = 35$s. On constate que la pente dans la figure de droite n'est que de 0.6 montrant que les résultats expérimentaux ne confirment pas encore la relation de Crooks pour ce système.

3.1 Équation du mouvement déterministe

Nous notons $\dot{\boldsymbol{r}}^\sigma$ le vecteur vitesse de la bille magnétique σ et $\dot{r}_i^\sigma$ la coordonnée i de ce vecteur. La force exercée sur cette bille est $\boldsymbol{F}^\sigma = -\nabla^\sigma V(\boldsymbol{r}^\sigma - \boldsymbol{r}^\omega) = \nabla^\omega V(\boldsymbol{r}^\sigma - \boldsymbol{r}^\omega) = -\boldsymbol{F}^\omega$ et a pour coordonnée F_i^σ. Le symbole ∇^ω désigne le gradient calculé avec les coordonnées de la bille ω. Dans la suite on néglige la rotation des billes et le couple d'origine hydrodynamique. Le lien entre la force et la vitesse s'écrit alors

$$\dot{r}_i^\sigma = \sum_{\omega=1}^{2}\sum_{j=1}^{2} a_{ij}^{\sigma\omega} F_j^\omega \tag{6.22}$$

grâce à la linéarité des équations de Stokes à bas nombre de Reynolds [146]. Les sphères étant identiques, le tenseur de mobilité a est symétrique dans l'échange des deux billes, i.e. $a_{ij}^{\sigma\omega} = a_{ij}^{\omega\sigma}$. La vitesse relative des deux billes est donnée par le vecteur $\dot{\boldsymbol{r}} = \dot{\boldsymbol{r}}^1 - \dot{\boldsymbol{r}}^2$ et les coordonnées r_i de ce vecteur vérifient

$$\dot{r}_i = \sum_{j=1}^{2}\left(a_{ij}^{11}F_j^1 + a_{ij}^{12}F_j^2 - a_{ij}^{21}F_j^1 - a_{ij}^{22}F_j^2\right) = 2\sum_{j=1}^{2}(a_{ij}^{11} - a_{ij}^{12})F_j^1. \tag{6.23}$$

En utilisant le vecteur unitaire $\boldsymbol{e}_r = \boldsymbol{r}/r$ de coordonnées $e_1 = 1$ et $e_2 = 0$ dans la base $(\boldsymbol{e}_r, \boldsymbol{e}_\theta)$, le tenseur de mobilité prend la forme suivante

$$a_{ij}^{\sigma\omega} = x^{\sigma\omega}e_ie_j + y^{\sigma\omega}(\delta_{ij} - e_ie_j) \tag{6.24}$$

où les coefficients $x^{\sigma\omega}$ et $y^{\sigma\omega}$ dépendent de la distance r entre les deux billes. Les coordonnées de la vitesse relative deviennent alors

$$\dot{r}_i = 2(x^{11} - x^{12})\sum_{j=1}^{2} e_ie_jF_j^1 + 2(y^{11} - y^{12})\sum_{j=1}^{2}(\delta_{ij} - e_ie_j)F_j^1, \tag{6.25}$$

ou plus explicitement puisque $\dot{r}_1 = \dot{r}$ et $\dot{r}_2 = r\dot{\theta}$ en coordonnées polaires

$$\dot{r} = 2(x^{11} - x^{12})F_1^1 = -2(x^{11} - x^{12})\partial_r V(r,\theta), \tag{6.26}$$

$$r\dot{\theta} = 2(y^{11} - y^{12})F_2^1 = -\frac{2(y^{11} - y^{12})}{r}\partial_\theta V(r,\theta). \tag{6.27}$$

Nous utilisons les coefficients $x^{\sigma\omega}$ et $y^{\sigma\omega}$ obtenus par D.J. Jeffrey et Y. Onishi [147] dans la limite où les sphères sont presque en contact. Dans cette limite, nous avons

$$x^{11} - x^{12} = \frac{4}{\gamma}\left(\frac{r}{d} - 1\right), \tag{6.28}$$

$$y^{11} - y^{12} = \frac{1}{\gamma}\left(\frac{0.402(\ln\xi^{-1})^2 + 2.96\ln\xi^{-1} + 5.09}{(\ln\xi^{-1})^2 + 6.04\ln\xi^{-1} + 6.33}\right) + O(\xi(\ln\xi)^3), \tag{6.29}$$

où $\xi = 2(r-d)/d$ et γ le coefficient de friction d'une particule seule dans le fluide. Dans la suite, nous noterons $k(r)/\gamma$ le plus bas ordre du développement asymptotique de $y^{11} - y^{12}$. Les équations du mouvement deviennent alors

$$\dot{r} = -\frac{1}{\Gamma_r(r)}\partial_r V(r,\theta) \qquad \Gamma_r(r) = \frac{\gamma d}{8(r-d)} \tag{6.30}$$

$$\dot{\theta} = -\frac{1}{\Gamma_\theta(r)}\partial_\theta V(r,\theta) \qquad \Gamma_\theta(r) = \frac{\gamma r^2}{2k(r)}. \tag{6.31}$$

Cette forme du coefficient de friction correspond à une application de la théorie de la lubrification. Physiquement la mobilité d'une particule est changée significativement lorsque cette particule se trouve à proximité d'une autre particule ou d'une paroi : le fluide ne peut être déplacé librement à cause de ces obstacles. Nous avons simplifié la géométrie de l'expérience en négligeant le plan horizontal au dessus duquel évolue les billes. Ce plan n'est pas pris en compte dans le calcul des coefficients du tenseur de mobilité. Pour en tenir compte, nous avons utilisé une mesure du coefficient de diffusion d'une particule seule se déplaçant parallèlement au plan. C'est cette mesure que nous utilisons pour évaluer le coefficient de friction γ. Il est probable que cette approche ne donne malgré tout qu'une estimation de la friction opérant réellement sur le système mais elle permet d'évaluer approximativement le rôle des effets hydrodynamiques par comparaison avec le cas d'une friction indépendante de la position des colloïdes.

3.2 Équation de Langevin pour la particule fictive

Afin d'obtenir une équation de Langevin pour le mouvement relatif des deux colloïdes, il faut ajouter un bruit thermique dans les Eqs. 6.30 et 6.31. La friction dépendant de la distance entre les particules, il est naturel de choisir un bruit de la forme $\eta\sqrt{2/\Gamma(r)}$. L'équation de Langevin obtenue est cependant ambiguë si l'on ne précise pas la convention choisie pour le produit apparaissant dans ce terme. Il est également nécessaire d'ajouter selon la convention de produit choisie un terme de drift de façon à garantir que le système rejoigne aux temps longs l'équilibre [112]. Dans la convention de Stratonovitch, le mouvement de la particule fictive est donné dans notre cas par

$$\begin{aligned}\dot{r} &= -\frac{1}{\Gamma_r(r)}\partial_r V(r,\theta) + \frac{2}{\gamma R} + \eta^r \circ \sqrt{\frac{2}{\Gamma_r(r)}} \\ \dot{\theta} &= -\frac{1}{\Gamma_\theta(r)}\partial_\theta V(r,\theta) + \eta^\theta \circ \sqrt{\frac{2}{\Gamma_\theta(r)}}\end{aligned} \tag{6.32}$$

où η^r et η^θ sont deux bruits blancs gaussiens non corrélés, de moyennes nulles et de variances unité. Notons que le terme $2/(\gamma R)$ dans la première équation correspond au terme de drift associé à la convention Stratonovitch. Il est important de remarquer que dans le cas où la friction est indépendante de l'espace, la friction pour la particule fictive vaut la moitié de celle pour une particule seule. En effet, le coefficient de friction est proportionnel à la masse des particules. Or la masse de la particule fictive vaut la moitié de la masse des deux particules dont elle représente le mouvement lorsque celles-ci sont identiques. La particule fictive évolue dans le même potentiel que les particules réelles mais avec une friction deux fois plus faible.

4 Résultats des simulations

A l'aide de l'algorithme de R. Mannella [148], nous avons intégré le couple d'équations stochastiques de l'Eq. 6.32. Nous avons obtenu un ensemble de trajectoires pour la particule fictive lorsque le champ magnétique évolue selon le protocole représenté à la figure 6.8. Nous donnons à la figure 6.10 les distributions de travail obtenues et la relation de G. Crooks. Ces simulations confirment que la relation de fluctuations est vérifiée comme attendu théoriquement pour une particule obéissant à une dynamique de Langevin avec bruit multiplicatif [62, 108].

Nous donnons au tableau 6.1 le travail moyen et la variance pour les simulations prenant en compte la lubrification. Nous voyons que le travail est doublé par rapport aux simulations à coefficient de diffusion constant. L'ordre de grandeur des travaux expérimentaux n'est donc malheureusement pas encore atteint et nous devons probablement améliorer la description du coefficients de friction. Nous présentons à la figure 6.11 les valeurs de travaux obtenues quand on augmente le paramètre γ dans les simulations avec bruit multiplicatif. On voit que les travaux décroissent pour les faibles frictions car cette limite correspond au cas quasi-statique. En effet, le temps caractéristique de l'expérience dépend linéairement de γ. Lorsque γ est faible, la durée du protocole devient grande devant ce temps caractéristique et nous sommes dans la limite quasi-statique pour laquelle il a été montré que le travail tend vers la variation d'énergie libre, c'est-à-dire ici zéro [65, 123]. Le cas où le temps caractéristique du système est grand par rapport à la durée du protocole donne pour un protocole symétrique un travail tendant vers zéro : le protocole est tellement court que aucun travail ne peut être transmis à la particule. La figure 6.11 montre schématiquement l'allure attendue du travail moyen en fonction de la durée du protocole sur le temps de relaxation.

5 Discussion

Dans ce paragraphe, nous discutons les résultats expérimentaux concernant le travail moyen et la vérification de la relation de G. Crooks (figure 6.9). Nous voyons plusieurs explications possibles à l'écart observé entre les expériences et les prédictions du modèle :

- Le potentiel pourrait être insuffisamment bien déterminé (problème d'alignement, polydispersité en taille des particules...). Un potentiel incorrect pourrait conduire à une incertitude sur le travail. Nous suggérons pour contourner ce problème que soit (i) chaque expérience hors équilibre soit précédée d'une mesure de la distribution d'équilibre pour connaître avec précision les paramètres du potentiel : le diamètre du colloïde particulier utilisé ensuite dans l'expérience hors d'équilibre ou l'alignement du référentiel de la caméra par rapport au champ magnétique. Soit (ii) de réaliser une série de mesures du

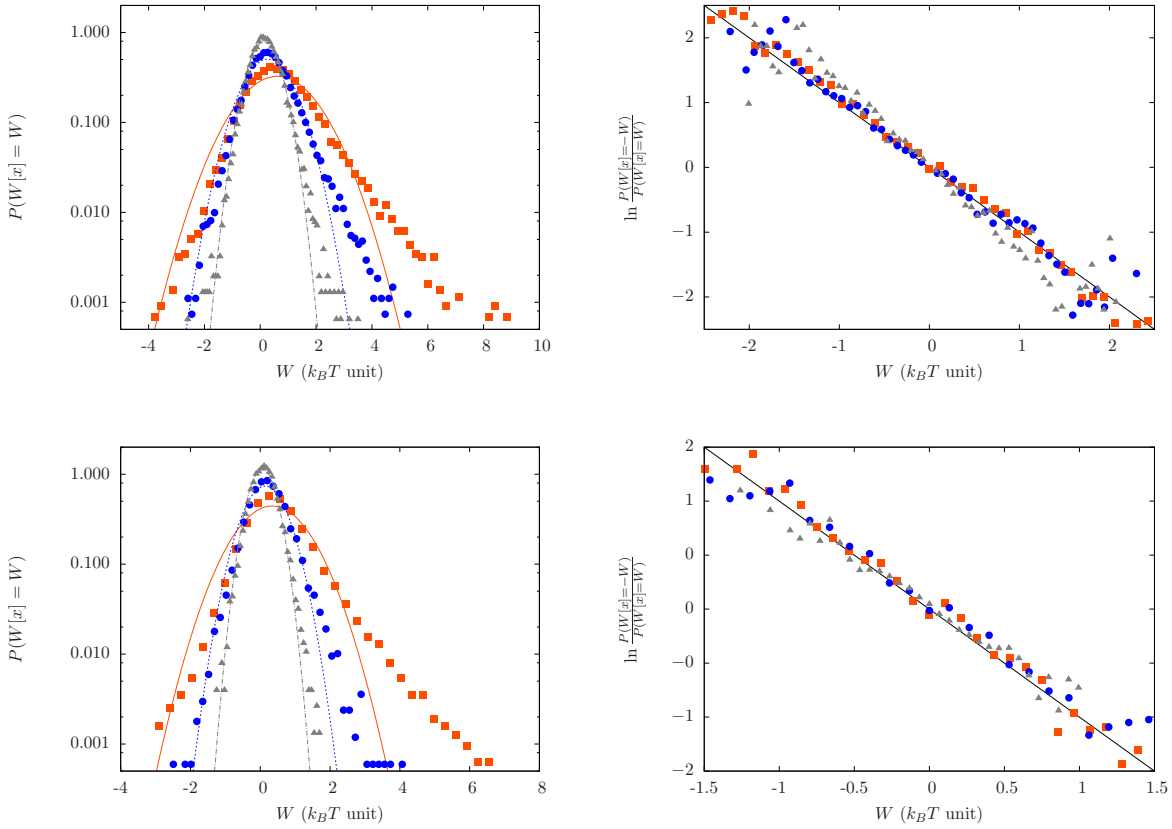


FIGURE 6.10 – Distributions de probabilité de travail en échelle semi-logarithmique et relation de G. Crooks pour un protocole symétrique par renversement du temps. Les carrés oranges sont pour l'expérience où $\tau = 5$s, les points bleus pour $\tau = 15$s et les triangles gris pour $\tau = 35$s. Les figures du bas concernent les simulations à coefficient de diffusion constant égal à 0.025 $\mu\text{m}^2/s$ et celle du haut sont pour le cas où le coefficient de diffusion est anisotrope et dépendant de la position relative des particules. On constate que la distribution de travail devient gaussienne pour une durée de protocole grande devant tous les temps caractéristiques de l'expérience. Dans les deux cas présentés, la relation de G. Crooks est vérifiée. La variance du travail est plus faible dans le cas à diffusion indépendante de l'espace.

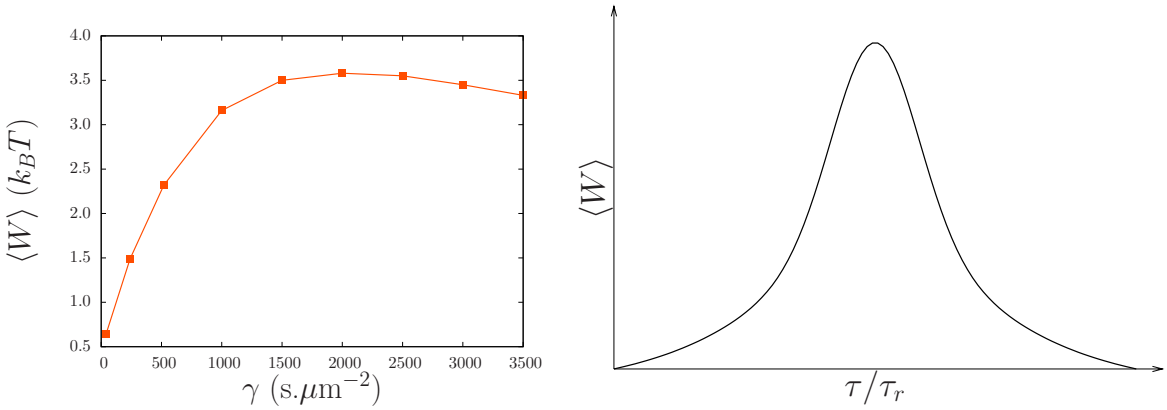


FIGURE 6.11 – (À gauche)Travail moyen réalisé lors de l'expérience durant $\tau = 5s$ en fonction de la friction. Ces simulations concernent le cas où la friction est dépendante de l'espace. Le paramètre γ changé est donc celui apparaissant dans les Eqs. 6.30 et 6.31 correspondant à la friction pour une sphère seule. Ces simulations ont été réalisées par Anupam Kundu. (À droite) Schéma donnant l'allure attendue du travail moyen $\langle W \rangle$ en fonction du temps d'application du protocole τ divisé par le temps de relaxation τ_r.

potentiel à l'équilibre pour chaque valeur du champ magnétique. Par la suite, ces potentiels mesurées expérimentalement seront utilisés pour déterminer le travail à la place de l'expression théorique du potentiel.

- Par ailleurs, le modèle néglige des degrés de liberté qui pourraient contribuer de façon importante à la dissipation [149]. Parmi ceux ci figurent les degrés de liberté en rotation des dipôles magnétiques élémentaires présents dans chaque colloïde (Rotation de Néel des domaines magnétiques). L'oubli de ces degrés de liberté conduit à sous-estimer le travail dissipé dans les simulations par rapport aux expériences. Cet effet est cohérent avec une sous estimation de la pente dans la relation de Crooks pour les expériences (en effet une valeur de 0.6 a été obtenue cf. figure 6.9).

- Nous n'avons pas pris en compte également les fluctuations d'orientation des moments dipolaires magnétiques de chaque bille. D'autant plus que ceux-ci sont affectés par des couples de friction hydrodynamique qui n'ont pas été pris en compte. Ceci pourrait peut être expliquer le fait que les trajectoires observées expérimentalement ne sont pas alignées exactement avec la direction du champ. Il y a un décalage moyen non négligeable dans la direction orthoradiale (environ 30 degrés par rapport à la direction reliant les deux particules) que nous n'arrivons pas à expliquer compte tenu des symétries du potentiel d'interaction.

Pour l'expérience réalisée en $\tau = 35$s, nous estimons être dans le régime quasi-statique pour lequel les distributions de travail sont gaussiennes [150]. Ceci est confirmé par la figure 6.9. Dans cette limite, nous avons vu à à la section 2.3 que la variance du travail vaut le double de la valeur moyenne ce que nous n'observons pas expérimentalement pour l'instant : Il y a

un facteur 4 au lieu d'un facteur 2 dans le rapport de ces deux quantités. Ceci va dans le sens d'une variance du travail surestimée expérimentalement. Une partie de la surestimation de cette variance dans les expériences pourrait venir d'une statistique insuffisante. En effet nous avons observé que la variance diminuait avec le nombre de cycles et il est probable que le nombre de cycles utilisé (environ 500) soit insuffisant pour déterminer précisément cette variance.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté un système de colloïdes en interaction ainsi que sa modélisation à l'aide des potentiels d'interaction dipolaire magnétique et électrostatique. Nous avons vérifié la modélisation du système lorsque ce dernier est à l'équilibre puis nous avons réalisé des simulations hors de l'équilibre d'une équation de Langevin bidimensionnelle avec bruit multiplicatif. Ce faisant, nous avons obtenu des distributions de probabilité de travail pour lesquels nous avons vérifié numériquement la relation de G. Crooks. Nous avons vu sur ces simulations l'importance des effets hydrodynamiques sur les distributions de travail. La comparaison des simulations avec les données expérimentales nous indique que le modèle décrit dans ce chapitre ne permet pas de rendre compte complètement de la dissipation observée expérimentalement. Améliorer la modélisation est complexe car il faut déterminer quel effet est dominant parmi les trois points discutés précédemment. Pour la suite, ce système expérimental nous paraît intéressant car il permet d'étudier le rôle du "coarse graining" (i.e. passage d'une description microscopique à une description mésoscopiques) dans la thermodynamique stochastique [151, 152].

Conclusion générale

En étudiant la réponse linéaire des systèmes hors de l'équilibre ou leurs propriétés de symétrie, nous avons cherché à identifier des quantités physiquement importantes : les différentes productions d'entropie, le trafic, son excès ou sa variation entre deux dynamiques. L'obstacle le plus évident dans cette démarche tient au fait que les concepts évoqués impliquent souvent des quantités difficilement accessibles, voire déjà très proches du résultat recherché. C'est le cas bien entendu de la distribution de référence π_t. Cet objet central de notre discussion n'est que l'extension de la distribution de probabilité stationnaire pour les systèmes ne disposant pas de l'invariance par translation dans le temps. En somme, une fois cette distribution connue, peu de choses distinguent les systèmes dans un état stationnaire de ceux qui ne le sont pas : La forme de la fonction de réponse d'un système est à peine modifiée par rapport au cas d'un état de référence stationnaire ou à l'équilibre. Une autre caractéristique fondamentale de la fonction de réponse concerne l'universalité de sa forme entropique, c'est-à-dire son indépendance vis à vis de la nature de la perturbation apportée à la dynamique. Le paramètre perturbé doit juste apparaître dans le générateur de l'évolution. Ceci autorise par exemple la perturbation d'un système via sa température. L'apparition explicite de la production d'entropie dans la fonction de réponse autorise à penser que cette dernière est mesurable expérimentalement, par exemple en combinant des mesures de fonction de réponse et de corrélation de quantités connues.

A l'aide de la nouvelle distribution de référence, il nous a été également possible d'étendre au cas non-stationnaire les définitions des différentes contributions adiabatique et non-adiabatique participant à la production d'entropie introduites dans la Ref. [20]. Nous étions motivé dans ce travail, outre l'importance des approximations quasi-statiques en physique, par la question de la positivité des deux contributions à la production d'entropie pour un état de référence non-stationnaire. La seconde loi avait-elle toujours deux facettes différentes ? Un moyen de parvenir à la réponse était d'obtenir des relations de fluctuation pour ces quantités. Nous savons à présent que la séparation de la production d'entropie en deux contributions positives est une caractéristique propre du choix d'un état de référence stationnaire. Il faut souligner que le choix de la distribution de référence consiste en quelque sorte à intégrer dans la description d'un système la connaissance minimale que nous en avons. Il est normal que lorsque cette information est pertinente, nous soyons en mesure de trouver une meilleure borne pour la production d'entropie que sa simple positivé. De manière générale, les relations de fluctuations sont des contraintes fortes pour les quantités qui les vérifient. Trouver d'autres contraintes similaires, au moins dans des régimes particuliers (faible ou grande production d'entropie, forçage rapide ou lent, etc.) serait une avancée notable pour avoir une description à minima de la dissipation dans les systèmes hors de l'équilibre.

Il est également utile d'étudier à présent ce que peuvent nous apprendre les relations de fluctuations et la thermodynamique stochastique. Est-il possible d'apporter un éclairage nouveau

sur les phénomènes critiques au regard de notre compréhension des fluctuations hors de l'équilibre ? On sait que les paysages d'énergie libre peuvent être obtenus par la relation de Crooks. Ceci a-t-il des applications dans des domaines différents de la physique comme les sciences informatiques (computing science) et la théorie de l'information en général ? Nous savons également que les relations de fluctuations sont fortement affectées par l'oubli des degrés de liberté important d'un système : Est-ce un moyen d'obtenir le nombre de degré de liberté minimal nécessaire à sa description ? De façon générale, la richesse des phénomènes hors de l'équilibre doit pouvoir permettre des améliorations significatives dans un ensemble de domaines. Le vivant exploite ces phénomènes pour réaliser des machines à la précision ou l'efficacité étonnante (traduction de l'ARN, transport). À l'instar d'un marcheur tirant parti de son déséquilibre pour avancer, la physique statistique gagnera beaucoup à exploiter les phénomènes hors de l'équilibre.

La définition de la production moyenne d'entropie en termes de distance entre deux probabilités de chemin a permis, ces dernières années, de revisiter l'interprétation de la seconde loi de la thermodynamique. Cette seconde loi ne devient plus qu'une conséquence de la relation de fluctuation intégrale pour l'entropie totale, relation qui est toujours vérifiée pour les systèmes markoviens que nous avons étudiés. Bien entendu, la seconde loi de la thermodynamique est autrement plus générale que les relations de fluctuation puisque elle s'applique à tous systèmes physiques quelle que soit leur complexité, même si il s'agit par exemple de systèmes non markoviens. Compte tenu de la très grande généralité de la seconde loi et de son lien étroit avec les relations de fluctuation, il est normal qu'une direction actuelle de recherche consiste à restreindre les hypothèses nécessaires à l'obtention du théorème de fluctuation pour la production totale d'entropie (par exemple en cherchant des généralisations au cas non markovien). Cependant, il est remarquable que l'on puisse apporter, au moins dans un cadre restreint, la preuve du second principe en des termes purement probabilistes et même une extension prenant la forme d'une égalité, le théorème de fluctuation. L'entropie est donc véritablement une quantité physique, quantité certes presque impossible à mesurer pour un système complexe.Toutefois, toutes les étapes du développement de la thermodynamique, du principe de Carnot à la seconde loi de Clausius, ont eu d'importantes conséquences. Il est à espérer que la nouvelle étape que constitue l'obtention au cours des vingt dernières années des théorèmes de fluctuation permettra elle aussi de nombreuses avancées.

Bibliographie

[1] B. Derrida and M.R. Evans. Exact correlation functions in an asymmetric exclusion model with open boundaries. *J. Phys. I France*, 3 :311–322, 1993.

[2] R. J. Glauber. Time-dependant statistics of the Ising model. *J. Math. Phys.*, 4 :294, 1963.

[3] H. B. Callen and T. A. Welton. Irreversibility and generalized noise. *Phys. Rev.*, 83(1) :34–40, 1951.

[4] R. Kubo. The fluctuation-dissipation theorem. *Reports on Progress in Physics*, 29(1) :255, 1966.

[5] U. Marini Bettolo Marconi, A. Puglisi, Rondoni. L., and A. Vulpiani. Fluctuation-dissipation : Response theory in statistical physics. *Phys. Rep.*, 461 :111, 2008.

[6] L. Onsager. Reciprocal relations in irreversible processes. i. *Phys. Rev.*, 37 :405–426, Feb 1931.

[7] L. Onsager. Reciprocal relations in irreversible processes. ii. *Phys. Rev.*, 38 :2265–2279, Dec 1931.

[8] M. J. Klein and P. H. E. Meijer. Principle of minimum entropy production. *Phys. Rev.*, 96 :250–255, Oct 1954.

[9] C. Van den Broeck. Stochastic thermodynamics. *Selforganisation by Nonlinear Irreversible Processes*, pages 57–61, 1985.

[10] L. Jiu-Li, C. Van den Broeck, and G. Nicolis. Stability criteria and fluctuations around nonequilibrium states. *Z. phys. B*, 56 :165–170, 1984.

[11] C. Jarzynski. Nonequilibrium equality for free energy differences. *Phys. Rev. Lett.*, 78(14) :2690–2693, 1997.

[12] G. Gallavotti and E. G. D. Cohen. Dynamical ensembles in nonequilibrium statistical mechanics. *Phys. Rev. Lett.*, 74(14) :2694–2697, 1995.

[13] K. Kurchan. Fluctuation theorem for stochastic dynamics. *J. Phys. A : Math. Gen.*, 31(16) :3719, 1998.

[14] J. L. Lebowitz and H. Spohn. A Gallavotti-Cohen-type symmetry in the large deviation functional for stochastic dynamics. *J. Stat. Phys.*, 95 :333, 1999.

[15] G. E. Crooks. Path-ensemble averages in systems driven far from equilibrium. *Phys. Rev. E*, 61(3) :2361–2366, 2000.

[16] T. Hatano and S. I. Sasa. Steady-state thermodynamics of Langevin systems. *Phys. Rev. Lett.*, 86(16) :3463–3466, 2001.

[17] D.J. Evans and D.J. Searles. The fluctuation theorem. *Adv. Phys.*, 51 :1529–1585, 2002.

[18] A. Imparato and L. Peliti. Fluctuation relations for a driven brownian particle. *Phys. Rev. E*, 74 :026106, Aug 2006.

[19] D. Andrieux and P. Gaspard. Fluctuation theorem for currents and Schnakenberg network theory. *J. Stat. Phys.*, 127(1) :107–131, 2007.

[20] M. Esposito, U. Harbola, and S. Mukamel. Entropy fluctuation theorems in driven open systems : Application to electron counting statistics. *Phys. Rev. E*, 76(3) :031132, 2007.

[21] Christopher Jarzynski. Equalities and Inequalities : Irreversibility and the Second Law of Thermodynamics at the Nanoscale. 2 :329–351, 2011.

[22] K. Mallick. Some recent developments in non-equilibrium statistical physics. *Pramana-journal of Physics*, 73(3) :417–451, 2009.

[23] Minping Qian and Min Qian. The entropy production and irreversibility of Markov processes. *Kexue Tongbao, Foreign Lang. Ed.*, 30 :445–447, 1985.

[24] K. Sekimoto. Langevin equation and thermodynamics. *Prog. of Theo. Phys.*, 130 :17, 1998.

[25] C. Maes. On the origin and the use of fluctuation relations for the entropy. *Poincaré Seminar*, page 145, 2003.

[26] P. Gaspard. Time-reversed dynamical entropy and irreversibility in markovian random processes. *J. Stat. Phys.*, 117 :599–615, 2004.

[27] U. Seifert. Entropy production along a stochastic trajectory and an integral fluctuation theorem. *Phys. Rev. Lett.*, 95(4) :040602, 2005.

[28] Felix Ritort. Nonequilibrium Fluctuations in small systems : from physics to biology, 2008.

[29] U. Seifert. Stochastic thermodynamics, fluctuation theorems, and molecular machines. *ArXiv e-prints*, 2012.

[30] M. Paniconi and Y. Oono. Phenomenological framework for fluctuations around steady state. *Phys. Rev. E*, 55(1) :176–188, 1997.

[31] Y Oono and M Paniconi. Steady state thermodynamics. *Prog. of Theo. Phys. Supplement*, (130) :29–44, 1998.

[32] S. Sasa and H. Tasaki. Steady state thermodynamics for heat conduction. *Phys. Rev. Lett.*, 100 :230602, 2008.

[33] B. Derrida. Non-equilibrium steady states : Fluctuations and large deviations of the density and of the current. *J. Stat. Mech.*, (P07023), 2007.

[34] H. Touchette. The large deviation approach to statistical mechanics. *Phys. Rep.*, 478 :1–69, 2009.

[35] C. Maes, K. Netočný, and B. Wynants. Monotonic return to steady nonequilibrium. *Phys. Rev. Lett.*, 107 :010601, 2011.

[36] Takahiro Nemoto and Shin-ichi Sasa. Variational formula for experimental determination of high-order correlations of current fluctuations in driven systems. *Phys. Rev. E*, 83 :030105, Mar 2011.

[37] T. Nemoto and S. I. Sasa. Thermodynamic formula for the cumulant generating function of time-averaged current. *Phys. Rev. E*, 84 :061113, Dec 2011.

[38] R. K. P. Zia and B. Schmittmann. Probability currents as principal characteristics in the statistical mechanics of non-equilibrium steady states. *J. Stat. Mech.*, (P07012), 2007.

[39] E. Boksenbojm, C. Maes, K. Netocny, and J. Pesek. Heat capacity in nonequilibrium steady states. *ArXiv e-prints*, 2011.

[40] R. García-García, V. Lecomte, A. B. Kolton, and D. Domínguez. Joint probability distributions and fluctuation theorems. *J. Stat. Mech.*, (P02009), 2012.

[41] D. Ruelle. *Thermodynamic Formalism : The Mathematical Structures of Equilibrium Statistical Mechanics*. Cambridge University Press, 2004.

[42] V. Lecomte. *Thermodynamique des histoires et fluctuations hors d'équilibre*. PhD thesis, 2007.

[43] G. Verley, K. Mallick, and D. Lacoste. Modified fluctuation-dissipation theorem for non-equilibrium steady states and applications to molecular motors. *Europhys. Lett.*, 93(1) :10002, 2011.

[44] G. Verley, R. Chétrite, and D. Lacoste. Modified fluctuation-dissipation theorem for general non-stationary states and application to the Glauber–Ising chain. *J. Stat. Mech.*, (10) :P10025, 2011.

[45] G. Verley, R. Chétrite, and D. Lacoste. Inequalities generalizing the second law of thermodynamics for transitions between non-stationary states. *Phys. Rev. Lett.*, 108 :120601, 2012.

[46] G. Verley and D. Lacoste. Fluctuation theorems and inequalities generalizing the second law of thermodynamics off equilibrium. *ArXiv e-prints*, 2012.

[47] D. Lacoste, A. W.C. Lau, and K. Mallick. Fluctuation theorem and large deviation function for a solvable model of a molecular motor. *Phys. Rev. E*, 78(1) :011915, 2008.

[48] A. W. C. Lau, D. Lacoste, and K. Mallick. Nonequilibrium fluctuations and mechanochemical couplings of a molecular motor. *Phys. Rev. Lett.*, 99 :158102, Oct 2007.

[49] D. Lacoste and K. Mallick. Fluctuation relations for molecular motors. *Progress in Mathematical Physics*, 60, 2011.

[50] K. Hayashi, H. Ueno, R. Lino, and H. Noji. Fluctuation theorem applied to F1-ATPase. *Phys. Rev. Lett.*, 104(21) :218103, 2010.

[51] G. Hummer and A. Szabo. Free energy reconstruction from nonequilibrium single-molecule pulling experiments. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 98(7) :3658–3661, 2001.

[52] D. Collin, F. Ritort, C. Jarzynski, S. B. Smith, I. Jr Tinoco, and C. Bustamante. Verification of the crooks fluctuation theorem and recovery of rna folding free energies. *Nature*, 437 :231–234, 2005.

[53] C. Jarzynski. Equilibrium free-energy differences from nonequilibrium measurements : A master-equation approach. *Phys. Rev. E*, 56(5) :5018–5035, 1997.

[54] W. Feller. On the integro-differential equations of purely discontinuous Markoff processes. *Trans. Am. Math. Soc.*, 48(3) :488–515, 1940.

[55] H. Risken. *The Fokker-Planck equation*. Springer, 1989.

[56] C. Maes, K. Netočný, and B. Wynants. Monotonicity of the dynamical activity. *ArXiv e-prints*, 2011.

[57] M. Polettini. Nonequilibrium thermodynamics as a gauge theory. *ArXiv e-prints*, 2011.

[58] U. Seifert. Generalized Einstein or Green-Kubo relations for active biomolecular transport. *Phys. Rev. Lett.*, 104(13) :138101, 2010.

[59] M. Esposito and C. Van den Broeck. Three faces of the second law. I. Master equation formulation. *Phys. Rev. E*, 82(1) :011143, 2010.

[60] C. Van den Broeck and M. Esposito. Three faces of the second law. II. Fokker-Planck formulation. *Phys. Rev. E*, 82(1) :011144, 2010.

[61] R. Kawai, J. M. R. Parrondo, and C. Van den Broeck. Dissipation : The phase-space perspective. *Phys. Rev. Lett.*, 98(8) :080602, 2007.

[62] V. Y. Chernyak, M. Chertkov, and C. Jarzynski. Path-integral analysis of fluctuation theorems for general Langevin processes. *J. Stat. Mech.*, page P08001, 2006.

[63] P. Visco. Work fluctuations for a Brownian particle between two thermostats. *J. Stat. Mech.*, (P06006), 2006.

[64] Frank Moss and P. V. E. McClintock. *Computer experiments in non-linear stochastic physics*. Cambridge University Press, 1989.

[65] K. Sekimoto. *Stochastic Energetics*. Springer, 2010.

[66] Crispin Gardiner. *Handbook of Stochastic Methods : for Physics, Chemistry and the Natural Sciences*. Springer, 2004.

[67] P. M. Chaikin and T. C. Lubensky. *Principles of condensed matter physics*. Cambridge University Press, 1995.

[68] P. Martin, A. J. Hudspeth, and F. Jülicher. Comparison of a hair bundle's spontaneous oscillations with its response to mechanical stimulation reveals the underlying active process. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 98(25) :14380–14385, 2001.

[69] L. F. Cugliandolo, J. Kurchan, and G. Parisi. Off equilibrium dynamics and aging in unfrustrated systems. *J. Phys.*, 4(11) :1641–1656, 1994.

[70] E. Lippiello, F. Corberi, and M. Zannetti. Off-equilibrium generalization of the fluctuation dissipation theorem for Ising spins and measurement of the linear response function. *Phys. Rev. E*, 71(3) :036104, 2005.

[71] G. Diezemann. Fluctuation-dissipation relations for Markov processes. *Phys. Rev. E*, 72(1) :011104, 2005.

[72] A. Crisanti and F. Ritort. Violation of the fluctuation-dissipation theorem in glassy systems : basic notions and the numerical evidence. *J. Phys. A : Math. Gen.*, 36 :R181, 2003.

[73] D. Mizuno, C. Tarding, C. F. Schmidt, and F. C. MacKintosh. Nonequilibrium mechanics of active cytoskeletal networks. *Science*, 315 :370, 2007.

[74] S. Toyabe, T. Okamoto, T. Watanabe-Nakayama, H. Taketani, S. Kudo, and E. Muneyuki. Nonequilibrium energetics of a single F1-ATPase molecule. *Phys. Rev. Lett.*, 104(19) :198103, 2010.

[75] P. Bohec, F. Gallet, C. Maes, S. Safaverdi, P. Visco, and F. Van Wijland. Probing active forces via a fluctuation-dissipation relation. *ArXiv e-prints*, March 2012.

[76] M. Baiesi, C. Maes, and B. Wynants. Fluctuations and response of nonequilibrium states. *Phys. Rev. Lett.*, 103 :010602, 2009.

[77] M. Baiesi, C. Maes, and B. Wynants. Nonequilibrium linear response for Markov dynamics, I : Jump processes and overdamped diffusions. *J. Stat. Phys.*, 137(5-6) :1094–1116, 2009.

[78] T. Speck and U. Seifert. Restoring a fluctuation-dissipation theorem in a nonequilibrium steady state. *Europhys. Lett.*, 74 :391, 2006.

[79] R. Chétrite, G. Falkovich, and K. Gawedzki. Fluctuation relations in simple examples of non-equilibrium steady states. *J. Stat. Mech.*, page P08005, 2008.

[80] R. Chétrite and K. Gawedzki. Eulerian and Lagrangian pictures of non-equilibrium diffusions. *J. Stat. Phys.*, 137 :890, 2009.

[81] J. R. Gomez-Solano, A. Petrosyan, S. Ciliberto, R. Chétrite, and K. Gawedzki. Experimental verification of a modified fluctuation-dissipation relation for a micron-sized particle in a nonequilibrium steady state. *Phys. Rev. Lett.*, 103(4) :040601, 2009.

[82] V. Blickle, T. Speck, C. Lutz, U. Seifert, and C. Bechinger. Einstein relation generalized to nonequilibrium. *Phys. Rev. Lett.*, 98(21) :210601, May 2007.

[83] R. Chétrite and S. Gupta. Two refreshing views of fluctuation theorems through kinematics elements and exponential martingale. *J. Stat. Phys.*, 143(3) :543–584, 2011.

[84] J. Prost, J.-F. Joanny, and J. M. R. Parrondo. Generalized fluctuation-dissipation theorem for steady-state systems. *Phys. Rev. Lett.*, 103(9) :090601, 2009.

[85] U. Seifert and T. Speck. Fluctuation-dissipation theorem in nonequilibrium steady states. *Europhys. Lett.*, 89(1) :10007, 2010.

[86] P. Hänggi and H. Thomas. Stochastic processes : Time evolution, symmetries and linear response. *Phys. Rep.*, 88 :207, 1982.

[87] C. Joachain. *Quantum collision theory*. North-Holland Publishing, 1975.

[88] C. W. Gardiner. *Handbook of Stochastic Methods : For Physics, Chemistry and the Natural Sciences*. Springer, 1994.

[89] L. F. Cugliandolo, J. Kurchan, and L. Peliti. Energy flow, partial equilibration, and effective temperatures in systems with slow dynamics. *Phys. Rev. E*, 55 :3898–3914, Apr 1997.

[90] E.A. Novikov. Functionals and random-force method in turbulence theory. *Sov. Phys.-JETP*, 20(5) :1290, 1965.

[91] G. S. Agarwal. Fluctuation dissipation theorems for systems in non thermal equilibrium and applications. *Z. Phys.*, 252 :25, 1972.

[92] L. Berthier, J.L. Barrat, and J. Kurchan. Response function of coarsening systems. *Eur. Phys. J. B*, 11(4) :635–641, 1999.

[93] T. Harada and S. Sasa. Equality connecting energy dissipation with a violation of the fluctuation-response relation. *Phys. Rev. Lett.*, 95(13) :130602, 2005.

[94] L. F. Cugliandolo, J. Kurchan, and G. Parisi. Off equilibrium dynamics and aging in unfrustrated systems. *J. Phys. I France*, 4(11) :1641–1656, 1994.

[95] R. Chétrite. Fluctuation relations for diffusion that is thermally driven by a nonstationary bath. *Phys. Rev. E*, 80(5) :051107, 2009.

[96] B. Wynants. *Structures of nonequilibrium fluctuations : dissipation and activity*. PhD thesis, November 2010.

[97] L. F. Cugliandolo, J. Kurchan, and G. Parisi. Off equilibrium dynamics and aging in unfrustrated systems. *J. Phys. I*, 4 :1641–1656, 1994.

[98] M. Baiesi and C. Maes. An update on nonequilibrium linear response. *ArXiv e-prints*, May 2012.

[99] D. J. Evans and D. J. Searles. Equilibrium microstates which generate second law violating steady states. *Phys. Rev. E*, 50 :1645–1648, Aug 1994.

[100] T. Ohkuma and T. Ohta. Fluctuation theorems for non-linear generalized Langevin systems. *J. Stat. Mech.*, 2007(P10010), 2007.

[101] F. Liu, Y. P. Luo, M. C. Huang, and Z. C. Ou-Yang. A generalized integral fluctuation theorem for general jump processes. *J. Phys. A : Math. Theor.*, 42(33) :332003, 2009.

[102] M. Esposito and C. Van den Broeck. Three detailed fluctuation theorems. *Phys. Rev. Lett.*, 104(9) :090601, 2010.

[103] J. R. Gomez-Solano, A. Petrosyan, and S. Ciliberto. Heat fluctuations in a nonequilibrium bath. *Phys. Rev. Lett.*, 106(20) :200602, 2011.

[104] T. Speck and U. Seifert. Integral fluctuation theorem for the housekeeping heat. *J. Phys. A : Math. Theor.*, 38(34) :L581–L588, 2005.

[105] R. J. Harris and G. M. Schütz. Fluctuation theorems for stochastic dynamics. *J. Stat. Mech.*, 2007(07) :P07020, 2007.

[106] C. Maes and K. Netočný. Time-reversal and entropy. *J. Stat. Phys.*, 110(1-2) :269–310, 2003.

[107] R. K. P. Zia, Edward F. Redish, and Susan R. Mckay. Making sense of the legendre transform. *Am. J. Phys.*, 77(7) :614–622, 2009.

[108] R. Chétrite and K. Gawedzki. Fluctuation relations for diffusion processes. *Comm. Math. Phys.*, 282 :469, 2008.

[109] F. Liu, H. Tong, R. Ma, and Z. C. Ou-Yang. Linear response theory and transient fluctuation relations for diffusion processes : A backward point of view. *J. Phys. A : Math. Theor.*, 43(49) :495003, 2010.

[110] C. Maes and M. H. van Wieren. Time-symmetric fluctuations in nonequilibrium systems. *Phys. Rev. Lett.*, 96(24) :240601, 2006.

[111] R. García-García, D. Domínguez, V. Lecomte, and A. B. Kolton. Unifying approach for fluctuation theorems from joint probability distributions. *Phys. Rev. E*, 82(3) :030104, 2010.

[112] A. W. C. Lau and T. C. Lubensky. State-dependent diffusion : Thermodynamic consistency and its path integral formulation. *Phys. Rev. E*, 76(1) :011123, 2007.

[113] C. Jarzynski and D.K. Wójcik. Classical and quantum fluctuation theorems for heat exchange. *Phys. Rev. Lett.*, 92 :230602, Jun 2004.

[114] Julien Tailleur, Jorge Kurchan, and Vivien Lecomte. Mapping out-of-equilibrium into equilibrium in one-dimensional transport models. *J. Phys. A : Math. Theor.*, 41(50) :505001, 2008.

[115] A. Caticha. Lectures on Probability, Entropy, and Statistical Physics, July 2008.

[116] S. Sasa and H. Tasaki. Steady state thermodynamics. *J. Stat. Phys.*, 125 :125, 2006.

[117] Takahiro Sagawa and Hisao Hayakawa. Geometrical expression of excess entropy production. *Phys. Rev. E*, 84 :051110, Nov 2011.

[118] N. Kumar, S. Ramaswamy, and A. K. Sood. Symmetry properties of the large-deviation function of the velocity of a self-propelled polar particle. *Phys. Rev. Lett.*, 106 :118001, Mar 2011.

[119] S. Ramaswamy. The mechanics and statistics of active matter, 2010.

[120] C. Tietz, S. Schuler, T. Speck, U. Seifert, and J. Wrachtrup. Measurement of stochastic entropy production. *Phys. Rev. Lett.*, 97(5), 2006.

[121] F. Jülicher, A. Ajdari, and J. Prost. Modeling molecular motors. *Rev. Mod. Phys.*, 69(4) :1269–1282, 1997.

[122] D. T. Gillespie. Exact stochastic simulation of coupled chemical-reactions. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 173 :128–128, 1977.

[123] K. Sekimoto and S.-I. Sasa. Complementarity relation for irreversible process derived from stochastic energetics. *Journal of the Physical Society of Japan*, 66(11) :3326–3328, 1997.

[124] A. Berut, A. Arakelyan, A. Petrosyan, S. Ciliberto, R. Dillenschneider, and E. Lutz. Experimental verification of Landauer's principle linking information and thermodynamics. *Nature*, 483(7388) :187–U1500, 2012.

[125] C. Godrèche and J. M. Luck. Response of non-equilibrium systems at criticality : Exact results for the Glauber-Ising chain. *J. Phys. A : Math. Gen.*, 33(6) :1151, 2000.

[126] P. Mayer and P. Sollich. General solutions for multispin two-time correlation and response functions in the Glauber-Ising chain. *J. Phys. A : Math. Gen.*, 37(1) :9, 2004.

[127] P. Mayer, P. Sollich, L. Berthier, and J. P. Garrahan. Dynamic heterogeneity in the Glauber-Ising chain. *J. Stat. Mech.*, 2005(05) :P05002, 2005.

[128] C. Chatelain. A far-from-equilibrium fluctuation-dissipation relation for an Ising-Glauber-like model. *J. Phys. A : Math. Gen.*, 36(43) :10739–10753, 2003.

[129] F. Ricci-Tersenghi. Measuring the fluctuation-dissipation ratio in glassy systems with no perturbing field. *Phys. Rev. E*, 68(6) :065104, 2003.

[130] E. Ben-Naim, P. Krapivsky, and S. Redner. *A kinetic view of Statistical Physics*. Cambridge University Press, 2010.

[131] Jeff Gore, Felix Ritort, and Carlos Bustamante. Bias and error in estimates of equilibrium free-energy differences from nonequilibrium measurements. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 100(22) :12564–12569, 2003.

[132] E. H. Trepagnier, C. Jarzynski, F. Ritort, G. E. Crooks, C. J. Bustamante, and J. Liphardt. Experimental test of Hatano and Sasa's nonequilibrium steady-state equality. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 101(42) :15038–15041, 2004.

[133] G. M. Wang, E. M. Sevick, Emil Mittag, Debra J. Searles, and Denis J. Evans. Experimental demonstration of violations of the second law of thermodynamics for small systems and short time scales. *Phys. Rev. Lett.*, 89 :050601, Jul 2002.

[134] V. Blickle, T. Speck, L. Helden, U. Seifert, and C. Bechinger. Thermodynamics of a colloidal particle in a time-dependent nonharmonic potential. *Phys. Rev. Lett.*, 96(7) :070603, 2006.

[135] T. Sagawa and M. Ueda. Generalized Jarzynski equality under nonequilibrium feedback control. *Phys. Rev. Lett.*, 104(9) :090602, 2010.

[136] S. Toyabe, T. Sagawa, M. Ueda, E. Muneyuki, and M. Sano. Experimental demonstration of information-to-energy conversion and validation of the generalized Jarzynski equality. *Nature Physics*, 6(12) :988–992, 2010.

[137] A. Koenig, P. Hébraud, C. Gosse, R. Dreyfus, J. Baudry, E. Bertrand, and J. Bibette. Magnetic force probe for nanoscale biomolecules. *Phys. Rev. Lett.*, 95 :128301, Sep 2005.

[138] D. Lacoste, C. Brangbour, J. Bibette, and J. Baudry. Thermal expansion within a chain of magnetic colloidal particles. *Phys. Rev. E*, 80(1) :011401, 2009.

[139] D. Démoulin. *Les billes magnétiques comme capteurs de force : application à la pression de croissance de filaments d'actine*. PhD thesis, UPMC, 2012.

[140] A. Imparato, L. Peliti, G. Pesce, G. Rusciano, and A. Sasso. Work and heat probability distribution of an optically driven brownian particle : Theory and experiments. *Phys. Rev. E*, 76 :050101, Nov 2007.

[141] S. Ciliberto, S. Joubaud, and A. Petrosyan. Fluctuations in out of equilibrium systems : from theory to experiment. *J. Stat. Mech.*, (P12003), 2010.

[142] R.J. Hunter. *Foundations of colloid science*. Oxford University Press, 2001.

[143] A. Diehl, M.N. Tamashiro, M.C. Barbosa, and Y. Levin. Density-functional theory for attraction between like-charged plates. *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications*, 274(3–4) :433 – 445, 1999.

[144] B. Derjaguin. On the repulsive forces between charged colloid particles and on the theory of slow coagulation and stability of lyophobe sols. *Trans. Faraday Soc.*, 35 :203–215, 1940.

[145] A. Gomez-Marin, J. M. R. Parrondo, and C. Van den Broeck. Lower bounds on dissipation upon coarse graining. *Phys. Rev. E*, 78 :011107, Jul 2008.

[146] W.B. Russel, D.A Saville, and W.R. Schowalter. *Colloidal dispersions*. Cambridge University Press, 1989.

[147] D. J. Jeffrey and Y. Onishi. Calculation of the resistance and mobility functions for two unequal rigid spheres in low-reynolds-number flow. *Journal of Fluid Mechanics*, 139 :261–290, 1984.

[148] R. Mannella. Integration of stochastic differential equations on a computer. *International Journal of Modern Physics C*, 13(9) :1177–1194, 2002.

[149] A. Imparato and L. Peliti. Work-probability distribution in systems driven out of equilibrium. *Phys. Rev. E*, 72(4) :046114, 2005.

[150] T. Speck and U. Seifert. Distribution of work in isothermal nonequilibrium processes. *Phys. Rev. E*, 70 :066112, Dec 2004.

[151] Massimiliano Esposito. Stochastic thermodynamics under coarse graining. *Phys. Rev. E*, 85 :041125, Apr 2012.

[152] A. Puglisi, S. Pigolotti, L. Rondoni, and A. Vulpiani. Entropy production and coarse graining in markov processes. *J. Stat. Mech. : Theory Exp.*, 2010(05) :P05015, 2010.