

L'égalité de Jarzinsky

Dans ce dernier tutorat, nous allons quitter brièvement la physique “vieillotte” et rentrer de plein pied dans la recherche en thermodynamique du XXI^{em} siècle. Il y a encore en effet bien des choses à comprendre dans comme le montre les travaux de Jarzinsky en 1997, en démontrant une égalité si simple que l'on peut se demander comment elle avait pu rester ignorée jusque là. Cette égalité relie la quantité de travail fait sur un système au changement d'énergie libre au cours d'un processus hors-équilibre.

1. Quelques rappels

- *Espace des phases* : rappelez la notion d'espace des phases d'un système Hamiltonien de N particules, avec les variables q et p .
- *Le théorème de Liouville* (à ne pas confondre avec celui des variables complexes!) : la densité de probabilité dans l'espace des phases est constante dans le temps le long de n'importe quelle trajectoire physique. En particulier, si la trajectoire part d'un point z_0 au temps $t = 0$ et arrive au point z_τ en $t = \tau$, alors $\rho(z_0, 0) = \rho(z_\tau, \tau)$.
- Rappeler le premier principe de la dynamique, ainsi que la définition du “travail”.

2 : Egalité de Jarzynski

Considérons un système couplé à un bain thermique. L'hamiltonien global est égal à :

$$H_{tot}(\Gamma; \lambda) = H_{syst}(\Gamma_s; \lambda) + H_{int}(\Gamma_s; \Gamma_b) + H_{bain}(\Gamma_b)$$

où Γ_s est la coordonnée dans l'espace de phase du système, Γ_b est la coordonnée dans l'espace de phase du bain (et Γ est la notation pour l'ensemble des deux valeurs). λ est le paramètre dont le changement donne lieu à du travail (par exemple il pourrait être la hauteur d'un piston pour un gaz dans un cylindre, ou de la longueur d'un polymère sur lequel on tire). Les trois contributions correspondent respectivement au hamiltonien du système, au couplage bain-système et au hamiltonien du bain¹

On considère un processus irréversible pendant lequel le système à l'équilibre au temps 0 fait (ou reçoit) du travail à cause du changement de λ d'une valeur A à une valeur B (Par exemple, on presse sur un piston à partir d'une valeur A au temps $t = 0$ jusqu'à la valeur B au temps $t = \tau$). On notera alors $\lambda(t)$ comme une fonction du temps, avec $\lambda(0) = A$ et $\lambda(\tau) = B$.

- On suppose que le système est à l'équilibre thermodynamique au temps 0 (avec $\lambda = A$). D'après Boltzman, quelle est alors la distribution de probabilité $\rho(\Gamma,)$ de trouver le système au point Γ dans l'espace des phases (en fonction de la fonction de partition $Z(A)$ est de la fonction Hamiltonien $H(\Gamma; A)$ et de la température inverse $\beta = 1/kT$) ?
- Quand le paramètre λ est changé le changement d'énergie du système :

$$H_{syst}(\Gamma_s(t); B) - H_{syst}(\Gamma_s(0); A) = \int_0^t dt' \frac{\partial H_{syst}}{\partial \lambda} \frac{d\lambda}{dt'} + \int_0^t dt' \frac{\partial H_{syst}}{\partial \Gamma_s} \frac{d\Gamma_s}{dt'}.$$

Il est naturel d'interpréter le premier terme à droite comme le travail mécanique, W , fait sur le système. Selon la première loi de la thermodynamique, indiquez ce qu'est le second terme ?

1. Dans la suite on considérera pour simplifier H_{int} très petit de sorte que le système n'est pas perturbé par la présence du bain (qui sert juste à équilibrer le système et échanger de la chaleur).

- Pourquoi est-il naturel de supposer la relation suivante (pour l'énergie *totale* ?

$$W = H_{tot}(\Gamma(t); B) - H_{tot}(\Gamma(0); A)$$

Si l'on repète l'expérience plusieurs fois, on observera un travail W différent, des positions et des trajectoires différentes, etc etc. Nous allons nous intéresser à la quantité suivante, moyennée sur différentes expériences :

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

- Montrer que, par définition

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = \int d\Gamma(t=0) e^{-\beta(H_{tot}(\Gamma(t); B) - H_{tot}(\Gamma(0); A))}$$

- et en déduire

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = \frac{1}{Z(A)} \int d\Gamma(t=0) e^{-\beta(H_{tot}(\Gamma(t); B))}$$

- En utilisant le théorème de Liouville, montrez enfin que

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = \frac{Z(B)}{Z(A)}$$

- En négligeant par simplicité H_{int} , et en supposant donc qu'il y a un découplage à l'équilibre entre le bain et le système, obtenez donc l'égalité de Jarzynski, où $\Delta F = F_B - F_A$ est la différence entre l'énergie libre du système quand $\lambda = B$ et $\lambda = A$.

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = \exp(-\beta \Delta F)$$

L'égalité de Jarzynski peut être utilisée pour dériver des relations thermodynamiques standard. Par exemple, en utilisant la convexité de la fonction exponentielle montrez donc l'identité thermodynamique :

$$\langle W \rangle \geq \Delta F$$

et dérivez la seconde loi de la thermodynamique (formulation de Clausius-Duhem)².

Il est intéressant de noter que cette démonstration microscopique des lois de la thermodynamique montre qu'elles ne sont vraies qu'en moyenne. On pourrait donc avoir des 'violations' de ces lois. Commentez la possibilité d'observer des 'violations'. Que faudrait-il faire expérimentalement pour voir des 'violations'? Pourquoi en réalité il ne s'agit pas de vraies violations des lois de la thermodynamique?

L'égalité de Jarzynski peut être démontrée dans un cadre beaucoup plus général que celui que nous avons utilisé : le couplage au bain peut être non négligeable et/ou la dynamique peut être Brownienne (ou plus généralement stochastique) à la place de Newtonienne.

Une vérification expérimentale de cette identité a été obtenue récemment grâce à des expériences où l'on applique une force sur une molécule unique de ARN.

Jarzynski et l'ARN

Allez consulter le désormais classique article <http://www.nbi.dk/odder/Teaching/Liphardt02.pdf>
Qu'en pensez-vous? Préparer un petit exposé sur le sujet

2. $\Delta S \geq \int_A^B \frac{dQ}{T}$