

DM - AVRIL 2010

I Autour du “théorème de fluctuation”

N.B. Les différentes questions sont, dans une large mesure, indépendantes.

On considère un système classique hamiltonien, initialement à l'équilibre thermique à la température T . Le but de ce problème est de montrer que la différence d'énergie libre entre deux états du système peut se calculer par certaines moyennes *hors de l'équilibre*, prises sur un grand nombre de répétitions d'une même expérience où un paramètre λ , extérieur au système, est modifié (il peut s'agir du volume du système ou de toute autre quantité contrôlée par l'expérimentateur). Entre l'instant initial $t = 0$ et l'instant final t_f , λ varie ainsi de $\lambda = 0$ (le système est alors dans l'état macroscopique A_0) à $\lambda = 1$ (le système est alors dans l'état macroscopique A_1), suivant une loi $\lambda(t)$ spécifiée une fois pour toutes. Durant cette opération, le travail reçu par le système est

$$W = \mathcal{H}_1(\Gamma(t_f)) - \mathcal{H}_0(\Gamma(0)) \quad (1)$$

où $\Gamma(t)$ désigne le point de l'espace des phases caractérisant le système à l'instant t , et $\mathcal{H}_\lambda$ est le Hamiltonien, paramétré par λ . On notera Z_λ la fonction de partition associée au Hamiltonien $\mathcal{H}_\lambda$ à la température T . D'une réalisation à l'autre de l'expérience (amenant ainsi le système de l'état A_0 à l'état A_1), le travail W fluctue, par exemple parce que les conditions initiales en $t = 0$ correspondent à des points $\Gamma(0)$ différents de l'espace des phases. On notera $\overline{(\dots)}$ les valeurs moyennes sur toutes les réalisations possibles du protocole expérimental encodé dans la fonction $\lambda(t)$, protocole qu'il n'est pas utile de préciser. On suppose désormais qu'à $t = 0$, le système est déconnecté du thermostat qui assurait l'équilibre thermique et évolue donc ensuite suivant les équations de Hamilton.

1. L'égalité de Jarzynski

(a) On a

$$\overline{e^{-\beta W}} = \int e^{-\beta W} \rho(\Gamma(0)) d\Gamma(0) \quad (2)$$

où $\beta^{-1} = kT$ et où l'intégrale porte sur l'intégralité de l'espace des phases. Donner l'expression de la densité de probabilité $\rho(\Gamma(0))$.

(b) Dans l'expression (2), le travail W ne dépend que de $\Gamma(0)$. En utilisant la définition (1), et en invoquant certaines propriétés des systèmes hamiltoniens, montrer que

$$\overline{e^{-\beta W}} = e^{-\beta \Delta \phi}. \quad (3)$$

Quel est le sens de la fonction $\Delta \phi$? L'identité (3) porte le nom d'égalité de Jarzynski, et nous admettons qu'elle reste valable lorsque le système reste couplé au thermostat durant l'expérience.

(c) Dédurre de (3) une inégalité entre $\overline{W}$ et $\Delta \phi$. Que signifie t-elle?

2. Cas limites

(a) Dans la limite réversible (où $t_f \rightarrow \infty$ et où on peut considérer le système à l'équilibre thermique à tout moment), que doit valoir $\overline{W}$? En quoi ce résultat est-il compatible avec l'égalité (3)?

(b) (plus difficile) Nous nous proposons de vérifier explicitement le résultat de la question précédente. D'une manière générale, relier W à une intégrale de $\partial \mathcal{H}_\lambda / \partial \lambda$ et montrer que

$$\frac{\partial \log Z_\lambda}{\partial \lambda} = -\beta \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}_\lambda}{\partial \lambda} \right\rangle_\lambda, \quad (4)$$

où l'on précisera le sens de la moyenne $\langle \dots \rangle_\lambda$. Conclure.

- (c) Inversement, dans la limite où la transformation est instantanée ($t_f \rightarrow 0^+$), l'égalité (3) prend un sens particulier. Dans ces conditions, on a en effet

$$W = \mathcal{H}_1(\Gamma(0)) - \mathcal{H}_0(\Gamma(0)) \quad (5)$$

et on pourra remarquer que la définition (2) donne $\overline{e^{-\beta W}} = \langle e^{-\beta W} \rangle_0$. Montrer que l'on retrouve l'égalité de Jarzynski.

3. La relation de Crooks

On note $p(W)$ la densité de probabilité du travail W , obtenue sur l'ensemble des réalisations possibles du protocole expérimental. On a ainsi

$$\overline{e^{-\beta W}} = \int e^{-\beta W} p(W) dW. \quad (6)$$

Il est possible de montrer une relation plus générale que celle de Jarzynski, et qui relie la loi de probabilité $p_F(W)$ dans le cas de l'expérience "directe", à la loi $p_B(W)$ caractérisant le processus "inverse" (F pour "forward", et B pour "backward", où donc le système passe de l'état A_1 à l'état A_0 , lorsque l'on fait varier λ de 1 (en $t = 0$) à 0 (en $t = t_f$) suivant la loi $\lambda(t_f - t)$).

- (a) D'une manière générale, on peut définir la densité de probabilité d'une variable aléatoire par la valeur moyenne d'une distribution de Dirac, ce qui donne ici pour la densité $p_F(W)$:

$$p_F(W) = \frac{1}{Z_0} \int e^{-\beta \mathcal{H}_0(\Gamma(0))} \delta(W - \mathcal{H}_1(\Gamma(t_f)) + \mathcal{H}_0(\Gamma(0))) d\Gamma(0). \quad (7)$$

Dans ces conditions, comment définit-on $p_B(W)$?

- (b) En déduire la relation

$$p_F(W) e^{-\beta W} = e^{-\beta \Delta F} p_B(-W), \quad (8)$$

où ΔF est la différence des énergies libres $F(A_1) - F(A_0)$. On suppose de nouveau que lors de la transformation, le système est découplé du thermostat, et on admettra que le résultat reste vrai dans le cas où le système reste en contact avec le bain thermique.

- (c) Montrer que la relation (8) redonne l'égalité de Jarzynski (3).
(d) Discuter succinctement la limite réversible.

4. Le cas des fluctuations gaussiennes

On s'intéresse ici uniquement au processus direct ("forward"). Dans la limite où la transformation est suffisamment lente (sans toutefois être nécessairement réversible), la distribution $p(W)$ est une gaussienne. On note $\overline{W}$ sa moyenne, et σ son écart-type.

- (a) Montrer que l'égalité (3) implique que

$$\overline{W} = \Delta F + \alpha \beta \sigma^2 \quad (9)$$

où α est une constante dont on précisera la valeur.

- (b) En quoi la relation précédente peut-elle être qualifiée de relation de fluctuation-dissipation ? Discuter le cas limite des processus réversibles.

5. ... où l'on mesure la longueur de la flèche du temps ...

On rappelle l'expression de la distance de Kullback-Leibler entre deux lois de probabilité discrètes $\{p_i\}$ et $\{q_i\}$:

$$D(p||q) = \sum_i p_i \log \left(\frac{p_i}{q_i} \right). \quad (10)$$

Généraliser cette définition dans le cas continu, et donner l'expression de la distance entre les lois de probabilité $p_F(W)$ et $p_B(-W)$. Mettre ainsi au jour un lien entre la discernabilité des protocoles directs et inverse d'une part (mesurée par leur distance), et l'irréversibilité du processus d'autre part.

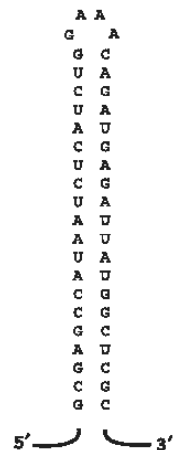


FIG. 1 – A gauche : tracés des densités de probabilité $p_F(W)$ (courbes continues) et $p_B(-W)$ (courbes en pointillés) dans une expérience de dépliement/repliement d’un brin ARN. A droite : le brin d’ARN dans sa configuration “épingle à cheveux” (“hairpin”). D’après Collin *et al.*, Nature **437**, 231 (2005).

6. Application à une expérience sur molécule unique

La figure 1 représente les distributions de travail mesurées dans des expériences mettant en jeu un brin d'ARN, dont l'état stable a la forme d'une épingle à cheveux (état replié, "hairpin"). Le brin est soumis à une tension mécanique à ses deux extrémités (notées 3' et 5' sur la figure 1), qui permet de le déplier ("unfold"). Le processus inverse est spontané (il met en jeu des valeurs de W négatives) ; il s'agit du repliement du brin ("refold"). Les résultats représentés ont été obtenus avec deux protocoles expérimentaux différents : l'un rapide (données à 20 pN s^{-1} , correspondant aux cercles), et l'autre lent (données à 7 pN s^{-1} , correspondant aux triangles).

- En invoquant la relation de Crooks, on peut directement lire sur la figure la variation d'énergie libre mise en jeu dans le dépliage du brin. Quelle est-elle ?
- Comment expliquer le décalage entre les courbes de dépliage et de repliage ? Les données de la figure 1 sont-elles compatibles avec l'ensemble des résultats obtenus dans les questions précédentes ?

Références :

- *Nonequilibrium equality for free energy differences*, C. Jarzynski, Physical Review Letters **78**, 2690 (1997).
- *Entropy production fluctuation theorem and the non-equilibrium work relation for free energy differences*, G.E. Crooks, Physical Review E **60**, 2721 (1999).

II Modèle de Ruckenstein et Nagarajan pour les micelles

Une molécule amphiphile est constituée d'une tête hydrophile et d'une queue hydrophobe. Mélangées à de l'eau, de telles molécules peuvent se trouver soit sous forme de molécules dispersées (figure A), soit sous forme de micelle (figure B). On cherche à décrire la distribution des molécules.



On appelle taille d'une micelle le nombre de molécules amphiphiles qu'elle contient. On considère le système comme une solution idéale de N_S molécules d'eau, N_A molécules amphiphiles dispersées, et N_g micelles de taille g ($g \geq 2$). Leurs potentiels chimiques respectifs s'écrivent alors :

$$\mu_S = \mu_S^0 + k_B T \ln \frac{N_S}{D} \quad (11)$$

$$\mu_A = \mu_A^0 + k_B T \ln \frac{N_A}{D} \quad (12)$$

$$\mu_g = g\mu_B^0 + \nu(g) + k_B T \ln \frac{N_g}{D} \quad (13)$$

où μ_S^0 , μ_A^0 et μ_B^0 sont des constantes, k_B est la constante de Boltzmann, T la température absolue, et

$$D = N_S + N_A + \sum_{g=2}^{+\infty} N_g. \quad (14)$$

Dans une micelle, la taille g gouverne le degré de compaction des amphiphiles et affecte les interactions répulsives entre têtes hydrophiles, ainsi que la fraction de queues hydrocarbonées exposées, au niveau de la surface de la micelle, au solvant aqueux. Dans l'expression (13), la contribution $\nu(g)$ est la signature de ces effets.

La solution est maintenue à température et pression constante, et le nombre **total** N de molécules amphiphiles (dispersées et en micelle) est fixé.

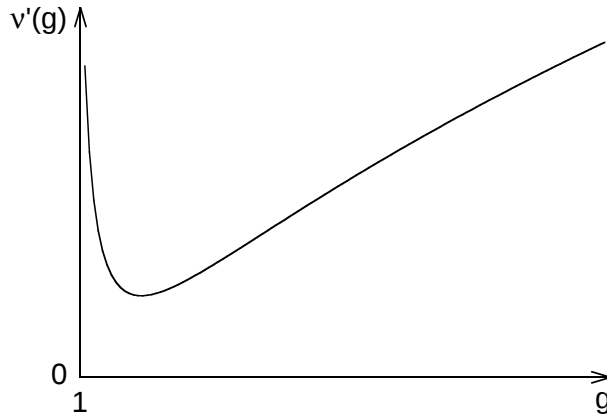
1. Quel est le potentiel thermodynamique $\mathcal{R}$ adapté au système ?
2. Ecrire $\mathcal{R}$ sous forme d'une série.
3. Exprimer N_A en fonction de N et des N_g . En déduire D en fonction de N_S , N et des N_g .
4. Quelles sont les conditions sur $\mathcal{R}$ à l'équilibre ?
5. (*question pouvant s'avérer calculatoire*) Montrer que la distribution d'équilibre s'écrit :

$$N_g = D \xi^g \exp \left(-\frac{\nu(g)}{k_B T} \right). \quad (15)$$

On donnera l'expression de ξ .

6. Retrouver ce résultat plus simplement en écrivant une condition d'équilibre vis-à-vis de l'échange de molécules amphiphiles.

7. On s'intéresse à l'allure de la distribution des tailles de micelle, $N_g(g)$.
- Calculer $d(N_g/D)/dg$.
 - On donne l'allure de la dérivée $\nu'(g)$:



Montrer qu'il existe une valeur critique de ξ , notée ξ_c , correspondant à un changement de comportement qualitatif de N_g en fonction de g (on donnera des tracés représentatifs). Préciser l'expression de ξ_c .

8. Dans une expérience, on contrôle la quantité totale de molécules amphiphiles introduites. On note $x(\xi) = N/D$ la fraction molaire totale de molécules amphiphiles (dispersées et en micelle).
- Montrer que :

$$x(\xi) = \xi \psi(\mu_A^0, \mu_B^0, kT) + \sum_{g=2}^{+\infty} g \xi^g \exp\left(-\frac{\nu(g)}{kT}\right) \quad (16)$$

où ψ est une fonction positive dont on donnera l'expression.

- Montrer que x est une fonction croissante de ξ . Expliquer pourquoi $x_c = x(\xi_c)$ est appelée *fraction molaire micellaire critique*.
9. Les molécules amphiphiles peuvent également se rassembler en une phase liquide macroscopique sans solvant ; leur potentiel chimique vaut alors μ_L . Montrer qu'il existe une valeur maximale de ξ , notée ξ_m , donnant lieu à une séparation de phase. Donner l'expression de ξ_m .
10. Soit v_0 le volume d'une molécule amphiphile. Donner une estimation grossière de $r(g)$, le rayon d'une micelle de taille g , en fonction de v_0 et g . On pourra supposer la micelle sphérique.
11. On note $A(g)$ la surface de la micelle divisée par g . Montrer que $A(g) = \beta g^{-1/3}$ et donner l'expression de β . Donner un ordre de grandeur pour β .
12. On donne

$$\nu(g) = c g [A(g) - A_0] + \frac{\alpha g}{A(g)} \quad (17)$$

où c , A_0 et α sont des constantes positives.

- Montrer que $\nu(g)$ admet un point d'inflexion en g_c . Donner les expressions de g_c et ξ_c .
- En prenant $c/\alpha = 3 \text{ nm}^{-4}$, donner un ordre de grandeur de la taille des micelles.