



Fluctuations du travail et de la chaleur dans des systèmes mécaniques hors d'équilibre

Frédéric Douarche

► To cite this version:

Frédéric Douarche. Fluctuations du travail et de la chaleur dans des systèmes mécaniques hors d'équilibre. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Ecole normale supérieure de lyon - ENS LYON, 2005. Français. NNT: . tel-00011171

HAL Id: tel-00011171

<https://theses.hal.science/tel-00011171>

Submitted on 8 Dec 2005

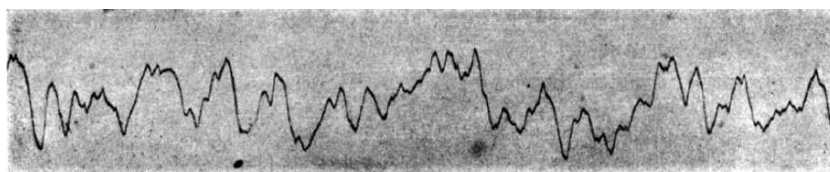
HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE
présentée
devant l'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE DE LYON
pour l'obtention
du DIPLÔME DE DOCTORAT
spécialité : PHYSIQUE

par
Frédéric DOUARCHE
30 Novembre 2005

Fluctuations du travail et de la chaleur dans des
systèmes mécaniques hors d'équilibre



JURY :	Sergio CILIBERTO	Directeur de thèse
	Olivier DAUCHOT	Rapporteur
	Stephan FAUVE	Président
	Peter HOLDSWORTH	
	Stefano RUFFO	Rapporteur
	Daniel WÓJCIK	

“There are two kinds of research — applied research and not-yet-applied-research.”

LORD PORTER, 1967 Nobel laureate in Chemistry.

Remerciements

Je voudrais tout d'abord remercier Sergio Ciliberto de m'avoir accueilli au sein du Laboratoire de Physique de l'ENS Lyon. Grazie tante Sergio pour m'avoir permis d'envisager la physique sous un autre angle, pour m'avoir initié aux joies du hors d'équilibre.

Je remercie Olivier Dauchot et Stefano Ruffo d'avoir accepté le rôle de rapporteurs, ainsi que Stephan Fauve, Peter Holdsworth et Daniel Wójcik, qui a fait le voyage de Varsovie pour assister à ma soutenance.

Je remercie également tous les autres expérimentateurs, théoriciens, invités, directeurs, informaticiens, bibliothécaires, femmes de ménage, poseurs de moquette, laveurs de vitres, et surtout les secrétaires (qui détiennent le pouvoir absolu).

Comme tout travail de recherche expérimental, celui-ci n'aurait pu voir le jour sans l'aide des techniciens du laboratoire. Tous ont répondu à mes sollicitations. Pascal Metz et Franck Ropars de l'atelier d'électronique, Florian Dumas, Marc Moulin, Franck Vitoz ainsi que Denis le Tourneau de l'atelier de mécanique, ont largement contribué au succès de ce travail.

Dans le labo, une personne mérite un chapitre à part. Merci Artyom pour ton calme, ta patience, ta compétence en optique et les leçons que tu m'as données au petit atelier de mécanique.

Je suis reconnaissant à tous ceux qui, pour une raison ou pour une autre, sont descendus discuter au sous-sol. J'en oublie certainement, mais voilà quand même une liste : Angèle, Antoine, Bernard, Claude, Daniel, Edward, Felix, Françoise, Giovanni, Ivan, Josef, Jean-Yves, Krzysztof, Lionel, Lamberto, Ludovic, Nicolas, Romain, Roxane, Sébastien, Stefano et Sylvain, à qui j'adresse tous mes vœux de réussite.

Enfin, je dois tant à mes nombreux professeurs : Claude Barrabès, Bruno Boisseau, Peter Forgács, Hector Giacomini, Geneviève Jourdain, Renaud Parentani, David Polarski, Vladimir Mineev, Sergueï Tcheremchantsev, Cyril Tchoubar, Olivier Vallée et Mireille Viano. Qu'ils soient tous remerciés.

Après tout ce beau monde, il ne me reste plus qu'à remercier ma Maman pour toutes les bonnes choses qu'elle m'a apprises.

Table des matières

Introduction	7
1 Equilibre et non équilibre : morceaux choisis	9
1.1 Quelques exemples de systèmes hors d'équilibre	10
1.1.1 Séparation de phase	10
1.1.2 Système en contact thermique avec deux thermostats	10
1.1.3 Modèle d'exclusion	12
1.1.4 Modèle de déposition	12
1.2 Equilibre et non équilibre	13
1.2.1 Système isolé en équilibre thermodynamique	13
1.2.2 Système en équilibre thermodynamique avec un thermostat . . .	13
1.2.3 Dynamique d'équilibre thermique pour un gaz (1)	14
1.2.4 Dynamique d'équilibre thermique pour un gaz (2)	14
1.2.5 Couplage d'un solide avec des thermostats	15
1.2.6 Dynamique non stochastique pour l'équilibre thermique	15
1.3 Non équilibre, travail, énergie libre, chaleur et théorèmes de fluctuation	16
1.3.1 Motivations d'ordre général	16
1.3.2 Relation de Jarzynski et théorème de fluctuation de Crooks . . .	23
1.3.3 Relations de Gallavotti-Cohen et de Cohen-van Zon	24
1.4 Motivations et plan du manuscrit	25
2 Mesures de fluctuations thermiques à l'équilibre	29
2.1 Système de mesure : interféromètre haute précision	30
2.1.1 Principe	30
2.1.2 Réalisation expérimentale	34
2.2 Isolation du montage	36
2.3 Un oscillateur macroscopique sensible à $k_B T$	42
2.3.1 Fluctuations et réponse d'un oscillateur	42
2.3.2 Mesure de fluctuations : rapport signal-sur-bruit	48
2.3.3 Mesure de réponse : forçage électrostatique	53
2.3.4 Mesure de réponse : forçage magnétique	57
2.3.5 Autres forçages possibles	61
2.3.6 Calibration de la force et vérification du TFD	63

3	Techniques de réduction du bruit	67
3.1	Généralités	68
3.2	Filtrage de Wiener, de Kalman-Bucy et ondelettes	70
3.3	Technique de réduction du bruit	74
3.3.1	Principe	75
3.3.2	Application à la mesure de fluctuations thermiques	80
4	Egalité de Jarzynski et théorème de fluctuation de Crooks	89
4.1	Théorie thermodynamique des perturbations	90
4.2	Notion de travail thermodynamique	92
4.3	Relations de Jarzynski et Crooks	95
4.3.1	L'égalité de Jarzynski	95
4.3.2	Théorème de fluctuation de Crooks	102
4.4	Test expérimental des relations de Jarzynski et Crooks	105
4.4.1	Principe du test	107
4.4.2	Travail classique et variation d'énergie libre intrinsèque	108
4.4.3	Mesures	110
4.5	Dynamique de Langevin dans le cas gaussien	121
4.6	Relations de Jarzynski et Crooks et calibration de la force appliquée . .	129
5	Théorèmes de fluctuation de Gallavotti-Cohen et de Cohen-van Zon	133
5.1	Introduction	134
5.1.1	Généralités	134
5.1.2	Théorèmes de fluctuation de Gallavotti-Cohen et de Cohen-van Zon	136
5.2	Test expérimental des théorèmes de fluctuation stationnaire et transitoire	138
5.2.1	Principe du test	138
5.2.2	Relation de fluctuation transitoire	141
5.2.3	Relation de fluctuation stationnaire (1)	147
5.2.4	Relation de fluctuation stationnaire (2)	150
5.2.5	Limites d'applicabilité des théorèmes de fluctuation	153
5.3	Théorèmes de fluctuation et dynamique de Langevin dans le cas gaussien	157
5.3.1	Dynamique de Langevin du 1 ^{er} ordre : cas du moment en forme de rampes et plateaux	159
5.3.2	Dynamique de Langevin du 2 ^{ème} ordre : cas du moment en forme de rampes et plateaux	163
5.3.3	Dynamique de Langevin du 2 ^{ème} ordre : cas du moment sinusoïdal	165
5.4	Résumé des résultats obtenus	167
	Conclusions et perspectives	169
A	Courants de Foucaults et épaisseur de peau	173
B	Moments et cumulants associés à une variable aléatoire	175
C	Théorie thermodynamique des perturbations : cas quantique	177

D	Travail thermodynamique : exemple de la pression	181
E	Dynamique de Langevin, relations de Jarzynski et Crooks	183
E.1	Dynamique de Langevin	183
E.2	Mesures de Gibbs et bilan détaillé	185
E.3	Travail thermodynamique	186
E.4	Renversement du temps	187
E.5	Théorème de fluctuation détaillé	188
E.6	Relations de Jarzynski et Crooks	189
E.7	Egalité de Jarzynski et théorème fluctuation-dissipation	190
F	Oscillateur harmonique en présence d'un bruit blanc gaussien	193
G	Différence de deux variables aléatoires gaussiennes	195
H	Théorème de fluctuation stationnaire et dynamique de Langevin du	
	2^{ème} ordre : cas du moment sinusoïdal	197

Introduction

La physique statistique a pour objet l'étude de lois particulières régissant le comportement et décrivant les propriétés des corps macroscopiques, c'est-à-dire de corps composés d'un nombre énorme de particules — atomes ou molécules.

Depuis toujours, l'étude des fluctuations des grandeurs caractérisant le comportement de ces corps est un sujet privilégié. Le mouvement brownien et le bruit d'agitation thermique aux bornes d'une résistance illustrent parfaitement ce point.

Pourquoi étudie-t-on les fluctuations ? Avec les développements récents des nanotechnologies et de la biophysique dont il est constamment question aujourd'hui, la réponse me semble claire. La plupart des systèmes d'intérêt évoluent hors d'équilibre, et sont de plus en plus miniaturisés. Or les fluctuations relatives de toute grandeur additive diminuent en raison inverse de la racine carrée du nombre de particules constituant le corps, et sont d'autant plus prononcées lorsque ce dernier évolue hors d'équilibre. Tant par intérêt scientifique que pour des besoins industriels, il est donc nécessaire d'étudier et de caractériser les fluctuations de grandeurs caractérisant des systèmes aussi bien mésoscopiques que macroscopiques (le problème de la turbulence en est un exemple).

En outre, dans bien des cas l'étude des fluctuations d'un corps placé loin d'un équilibre est souvent la seule information dont dispose le physicien pour caractériser la (thermo)dynamique du système. Le problème des verres, et plus généralement du vieillissement des matériaux amorphes et des solides désordonnés en sont de bons exemples.

Un autre aspect de la question est l'évaluation de la variation d'énergie libre d'un système, ainsi que de la chaleur qu'il dissipe lorsqu'on lui fait subir une transformation irréversible. Encore une fois, bien des cas d'application potentiels motivent ces études.

Depuis les travaux de Clausius et Boltzmann à la fin du dix-neuvième siècle, il s'agit d'un sujet abondamment étudié, à nouveau tant par intérêt scientifique qu'industriel.

Pourtant, les innombrables études qui lui sont consacrées depuis plusieurs années (plus d'un siècle en réalité !) n'offrent à ce jour aucune méthode satisfaisante pour évaluer l'énergie libre et la chaleur d'un système porté hors d'équilibre.

Récemment, de nouvelles idées théoriques ont été proposées pour évaluer la variation d'énergie libre d'un système lorsque celui-ci est porté hors d'équilibre, ainsi que la chaleur qu'il dissipe pendant la transformation.

Ce travail de thèse, qui s'articule autour de cinq chapitres, présente quelques expériences nouvelles sur l'étude des fluctuations du travail et de la chaleur dans le cas de systèmes mécaniques dissipatifs portés dans des états hors d'équilibre. Le but est d'effectuer une comparaison directe des résultats expérimentaux avec les résultats théoriques obtenus récemment.

Il est bien évidemment possible de tester ces résultats numériquement, en générant sur ordinateur une dynamique de Langevin, par exemple. Nous choisissons délibérément de les tester expérimentalement, car ces derniers constituent, avec le théorème fluctuation-dissipation et ses récentes extensions hors d'équilibre, une bonne approche pour l'étude de la dynamique et des échanges de chaleur de systèmes hors d'équilibre, tels les matériaux amorphes relevant de la matière molle [plastiques comme le polyméthylmethacrylate (PMMA) ou le polychlorure de vinyle (PVC), gels comme la laponite] ou de la physique des solides (verres de spin).

La dynamique de ces derniers étant extrêmement difficile à simuler numériquement (essentiellement en raison des capacités de calcul limitées des ordinateurs), et peu (voire pas) étudiée expérimentalement, il semble pertinent de s'intéresser directement à un système physique réel, sans que nous soyons limités par diverses hypothèses et approximations théoriques.

Chapitre 1

Equilibre et non équilibre : morceaux choisis

Le but de la physique statistique est d'extraire les propriétés à grande échelle (l'échelle macroscopique) de systèmes formés d'un grand nombre de constituants élémentaires, dont on connaît les interactions à l'échelle microscopique.

Les systèmes les plus simples et les mieux compris en physique statistique sont des systèmes à l'équilibre, isolés (dont l'énergie est fixée) ou en contact thermique avec un thermostat (dont la température est fixée).

Les propriétés de tels systèmes sont décrites par la théorie de Boltzmann-Gibbs, qui donne la probabilité d'observer à l'équilibre chaque configuration microscopique du système (ensembles microcanonique et canonique).

Lorsqu'en revanche un système est loin de l'équilibre, dans un régime transitoire, dans un régime stationnaire maintenu hors d'équilibre en étant par exemple en contact avec des thermostats à des températures différentes, ou lorsque sa dynamique n'est pas définie par une fonction énergie, on ne connaît pas la probabilité de chaque configuration microscopique.

De tels types de systèmes se rencontrent tant dans l'étude de modèles abstraits de la mécanique statistique que dans celle inspirée de situations physiques ou biologiques.

Le but de ce chapitre introductif est de donner un aperçu de certaines méthodes qui permettent d'analyser les situations hors d'équilibre.

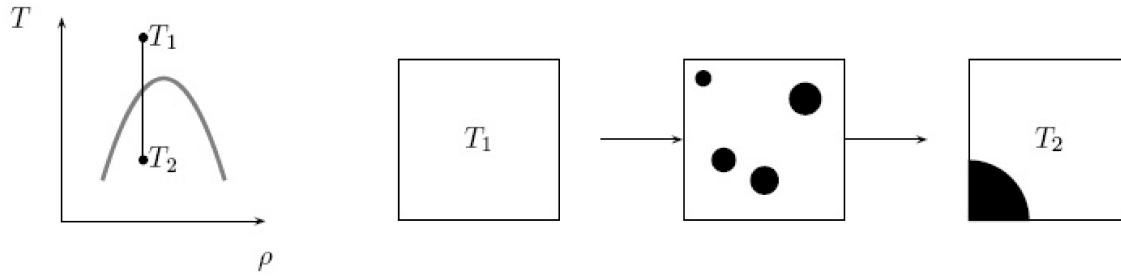


FIG. 1.1 – Diagramme de phase du corps : évolution entre deux états d'équilibre distincts.

1.1 Quelques exemples de systèmes hors d'équilibre

A la différence de la mécanique statistique d'équilibre fondée par Gibbs et Boltzmann, la formulation précise d'un problème de mécanique statistique hors d'équilibre ne peut se faire sans qu'on ait une idée, au moins approchée, de la dynamique du système étudié (nous précisons brièvement ce point aux §§ 1.2 et 1.3 ; voir aussi les articles “pédagogiques” de Ruelle [Rue01, Rue04]).

Autrement dit, la compréhension de situations hors d'équilibre nécessite (souvent) la mise en œuvre de modèles cinétiques. La théorie cinétique de Boltzmann et son théorème H en sont de bons exemples [Hua63, Wan87, Dor99, Gal99b].

Afin de bien illustrer ce point, et avant d'annoncer les objectifs de cette thèse (§§ 1.3 et 1.4), nous passons en revue certaines méthodes qui permettent d'analyser des modèles jouets à l'équilibre et hors d'équilibre.

1.1.1 Séparation de phase

Un système placé loin d'un équilibre présente, avant de l'atteindre asymptotiquement, un régime transitoire hors d'équilibre.

On peut par exemple considérer un corps qui, au dessous d'une certaine température $T(\rho)$, fonction de sa densité moyenne ρ , possède une phase où coexistent deux états d'équilibre : liquide et gazeux, et dont le diagramme de phase est schématisé sur la fig. 1.1.

S'il est brusquement trempé d'une température T_1 , où le système est homogène, à une température T_2 située sous la ligne de coexistence, on observe un régime transitoire vers son état d'équilibre final, mélange entre gaz et liquide.

On assiste au cours du temps à une évolution irréversible : la séparation entre les phases liquide et gazeuse se fait d'abord par l'apparition de nombreuses gouttes ou bulles très petites qui, au cours du temps, grossissent tout en devenant moins nombreuses.

1.1.2 Système en contact thermique avec deux thermostats

L'ensemble canonique donne, pour un système en équilibre thermique avec un ou plusieurs thermostats à la même température T , la probabilité $P(\mathcal{C})$ d'une configuration

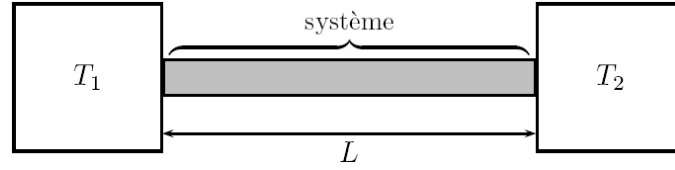


FIG. 1.2 – Système en contact thermique avec deux thermostats.

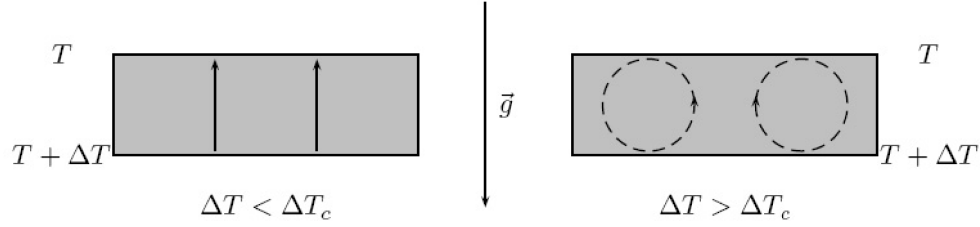


FIG. 1.3 – L'instabilité de Rayleigh-Bénard.

 $\mathcal{C}$

$$P(\mathcal{C}) \propto e^{-\frac{E(\mathcal{C})}{kT}},$$

en fonction de l'énergie $E(\mathcal{C})$ de cette configuration (k est la constante de Boltzmann).

Si en revanche un système est mis en contact avec deux thermostats de températures distinctes T_1 et T_2 (cf fig. 1.2), il atteint, après un temps suffisamment long, un régime stationnaire, dans lequel il est traversé par un flux de chaleur Q . On ne dispose pas d'une expression pour $P(\mathcal{C})$ dans ce régime.

Dans ce régime stationnaire, on peut chercher à analyser les caractéristiques du flux de chaleur Q en déterminant

- (i) sa valeur moyenne $\langle Q \rangle$,
- (ii) sa distribution de probabilité $P(Q)$,
- (iii) sa dépendance en fonction de la longueur L du système, des températures T_1 et T_2 , et des interactions à l'échelle microscopique,
- (iv) et si, aux temps longs, il satisfait la loi de Fourier

$$\langle Q \rangle = \lambda(T_1 - T_2)/L,$$

où le coefficient λ représente la conductivité thermique du système.

Un exemple célèbre de système en contact avec deux thermostats est le problème de Rayleigh-Bénard. Il s'agit d'un fluide dont la densité dépend de la température, placé dans un champ de pesanteur, et chauffé par le bas (cf fig. 1.3).

Le régime stationnaire possède une physique très riche : tant que la différence de température ΔT est inférieure à une valeur critique T_c , un courant thermique stationnaire s'installe, tandis qu'au delà ($\Delta T > T_c$), on observe des phénomènes de convection avec formation de rouleaux, d'abord stationnaires, puis dépendant du temps avec une dynamique de plus en plus complexe à mesure que ΔT augmente.

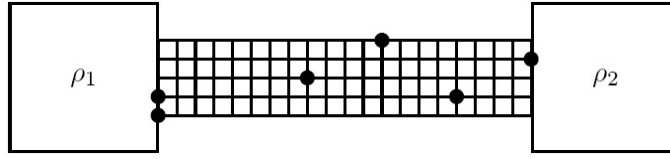


FIG. 1.4 – Diffusion de particules entre deux réservoirs.

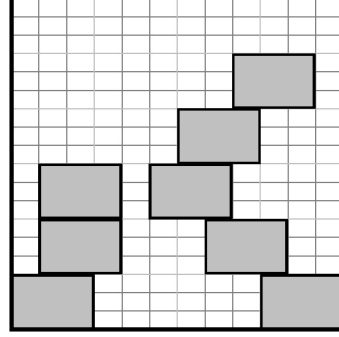


FIG. 1.5 – Modèle de déposition.

1.1.3 Modèle d'exclusion

C'est l'analogue discret d'un système mis en contact avec deux thermostats. Sur un réseau, chaque site est occupé par au plus une particule, et les particules diffusent : pendant un intervalle de temps dt infinitésimal, chaque particule saute avec une probabilité dt vers chacun de ses voisins inoccupés. Aux deux extrémités du système, les conditions aux limites sont fixées par des réservoirs de particules de densités ρ_1 et ρ_2 (cf fig. 1.4).

Lorsque $\rho_1 \neq \rho_2$, on peut, comme précédemment, se demander s'il existe un courant de particules entre les deux réservoirs, tenter de déterminer sa valeur, ses fluctuations, et voir si on obtient à grande échelle la loi de Fick (exact analogue de la loi de Fourier, qui concerne les transferts thermiques).

Dans le modèle d'exclusion, c'est le nombre de particules transférées par unité de temps d'un réservoir à l'autre qui joue le rôle du flux de chaleur. (En fait, si on identifie une particule à un quantum d'énergie, cela redevient un problème de transfert de chaleur.)

1.1.4 Modèle de déposition

Certains modèles sont définis uniquement par des règles dynamiques, sans référence à une énergie [HHZ95].

Dans le modèle de déposition, des particules qui tombent dans des colonnes choisies au hasard s'empilent à un taux donné dans une boîte (cf fig. 1.5), et l'on peut chercher à étudier la vitesse de croissance et la distribution de la hauteur de ces amas de particules, et les fonctions de corrélation de cette hauteur.

1.2 Equilibre et non équilibre

1.2.1 Système isolé en équilibre thermodynamique

Considérons un système isolé décrit par un hamiltonien $H(p, q)$. Les équations de Hamilton $\dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p}$ et $\dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q}$ donnent l'évolution d'une configuration $\mathcal{C} = (p, q)$ sous la forme¹

$$\frac{d\mathcal{C}}{dt} = F(\mathcal{C}). \quad (1.1)$$

Cette évolution conserve l'énergie du système : $E = H(p, q)$ reste constante au cours du temps. La probabilité d'équilibre $P_{\text{eq}}(\mathcal{C})$ est une mesure sur l'espace des configurations, laissée invariante par la dynamique (1.1), qui conserve

- (i) l'énergie totale E (le système est isolé),
- (ii) l'élément de volume de l'espace des phases (théorème de Liouville, déduit des équations de Hamilton).

Si $\Omega(E)$ est le volume des configurations d'énergie E dans l'espace des phases, la mesure microcanonique

$$P_{\text{eq}}(\mathcal{C}) = \frac{1}{\Omega(E)}, \quad (1.2)$$

qui attribue à toutes les configurations de même énergie un poids égal, est un invariant de cette dynamique.

Il est bien sûr beaucoup plus difficile de montrer que presque toutes les trajectoires sont denses dans l'espace des phases, et qu'une moyenne sur le temps le long d'une trajectoire équivaut à la moyenne microcanonique : pour cela, il faut être capable de montrer que la dynamique définie par $F(\mathcal{C})$ est ergodique.

1.2.2 Système en équilibre thermodynamique avec un thermostat

L'ensemble canonique permet de décrire les propriétés d'un système en équilibre à une température constante T . Celui-ci est vu comme interagissant avec un autre système, le thermostat, beaucoup plus grand. La probabilité d'une configuration $\mathcal{C}$ est alors donnée par

$$P_{\text{eq}}(\mathcal{C}) \propto e^{-\frac{E(\mathcal{C})}{kT}}, \quad (1.3)$$

où E est l'énergie du système, et k la constante de Boltzmann.

Une façon d'obtenir (1.3) est de considérer que l'ensemble formé par le système étudié et le thermostat forme un système isolé, décrit par l'ensemble microcanonique, et de définir la température T du thermostat comme

$$\frac{1}{kT} = \frac{d \log \Omega(E_{\text{thermostat}})}{dE_{\text{thermostat}}}. \quad (1.4)$$

¹Pour une écriture explicite de $F(\mathcal{C})$ dans le cas d'une dynamique dissipative, voir l'Annexe E, éq. (E.1).

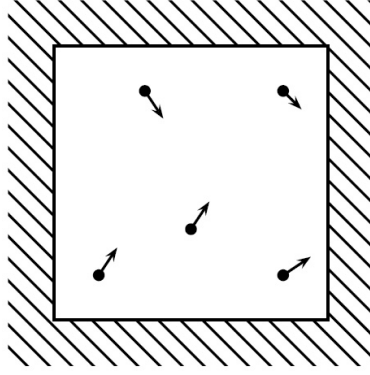


FIG. 1.6 – Dynamique pour un gaz en équilibre thermodynamique.

Il existe d'autres façons d'obtenir (1.3) : on peut par exemple modéliser l'interaction avec le thermostat en imposant une dynamique stochastique au système.

Ces méthodes peuvent servir de point de départ pour examiner des situations de dynamique hors d'équilibre (en regardant quels changements sont induits par une modification de cette interaction). Voici quelques exemples.

1.2.3 Dynamique d'équilibre thermique pour un gaz (1)

On considère une enceinte contenant un gaz en contact avec un thermostat (cf fig. 1.6).

A chaque fois qu'une particule heurte la paroi de l'enceinte, elle est réfléchiée avec une vitesse donnée par la distribution maxwellienne des vitesses [BLRB00]

$$f(\mathbf{v}) = \frac{m^2}{2\pi(kT)^2} |v_\perp| e^{-\frac{mv^2}{2kT}} d^3v, \quad (1.5)$$

où $v_\perp$ est la composante normale de la vitesse de la particule au point d'impact avec la paroi.

Cette dynamique, pour laquelle l'interaction avec le thermostat n'a lieu qu'à la frontière du système, donne asymptotiquement² la distribution d'équilibre de Boltzmann [BLRB00].

1.2.4 Dynamique d'équilibre thermique pour un gaz (2)

On considère un gaz dans lequel chaque particule est soumise à une dynamique de Langevin : la vitesse v d'une particule vérifie, dans un potentiel Φ qui dépend a priori de la position de toutes les particules

$$m \frac{dv}{dt} = -\gamma v - \frac{\partial \Phi}{\partial x} + \sqrt{2\gamma kT} \zeta(t), \quad (1.6)$$

²Pour $\epsilon = \frac{\lambda}{L} \ll 1$, où λ est le libre parcours moyen des particules du gaz, et L la longueur caractéristique de l'enceinte qui contient les particules (pour plus de détails, voir [BLRB00]).

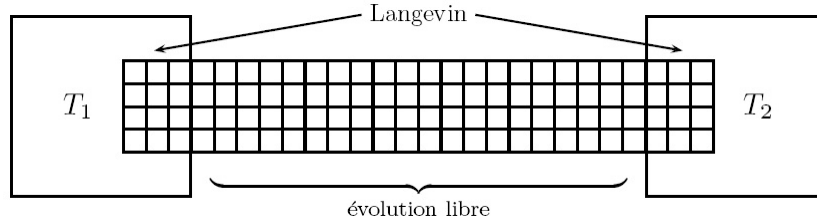


FIG. 1.7 – Une dynamique pour l'équilibre thermique d'un solide.

où $\zeta(t)$ est un bruit blanc gaussien tel que

$$\langle \zeta(t) \rangle = 0, \quad \langle \zeta(t) \zeta(t') \rangle = \delta(t - t'). \quad (1.7)$$

Le coefficient γ représente l'intensité du couplage au thermostat, et T est la température imposée.

En l'absence de potentiel, l'équation de Langevin s'intègre directement, ce qui permet de calculer aux temps longs $m\langle v^2 \rangle \rightarrow kT$ (pour $t \gg m/\gamma$), et donc d'interpréter T comme la température du système. En effet, l'expression de v est

$$v(t) = \frac{1}{m} \int_{-\infty}^t \sqrt{2\gamma kT} \zeta(s) e^{-\gamma(t-s)/m} ds, \quad (1.8)$$

et elle permet de calculer $\langle v^2 \rangle$. De plus la distribution de v est gaussienne, de variance kT/m , comme le prévoit la distribution d'équilibre à la température T .

Dans le cas général où Φ est quelconque, on peut déduire l'équation de Fokker-Planck de celle de Langevin et obtenir la même interprétation pour T (voir par exemple le livre de van Kampen [vK92]).

1.2.5 Couplage d'un solide avec des thermostats

Au lieu d'imposer une dynamique de Langevin à l'ensemble d'un système, on peut l'imposer seulement aux bords (cf fig. 1.7, où des atomes sont présents en chaque site du réseau représenté).

Les atomes présents à l'intérieur des thermostats sont soumis à une force de Langevin en plus de leurs interactions mutuelles, tandis que les autres atomes ne sont soumis qu'aux seules interactions avec les autres atomes. Cette situation peut s'appliquer par exemple au cas des solides.

On peut de la même façon imposer des températures distinctes T_1 et T_2 aux extrémités du système pour décrire des situations hors d'équilibre.

1.2.6 Dynamique non stochastique pour l'équilibre thermique

Une dynamique de Langevin du type (1.6) est stochastique, en raison du bruit blanc gaussien. On peut également utiliser des dynamiques complètement déterministes, par exemple celle de Nosé-Hoover [Nos84, Hoo85, Hoo86, BLRB00], où chaque particule

d'un système évolue selon les relations

$$m \frac{dv_i}{dt} = -\gamma(t) v_i - \frac{\partial \Phi}{\partial x_i}, \quad \frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{\Theta^2} \sum (mv_i^2 - kT). \quad (1.9)$$

Le paramètre $\gamma(t)$, qui représente une force de freinage fluide variable, évolue dans le temps sous l'effet de deux tendances. Le terme cinétique $\sum \frac{1}{2}mv_i^2$, positif, tend à faire croître $\gamma(t)$, et empêche les particules d'acquérir une énergie trop importante, tandis que la constante $-kT$, négative, laisse la possibilité d'une certaine agitation dans le système, fixant ainsi sa température. La constante Θ permet de jouer sur le temps de réponse du thermostat aux variations de température du système. Avec cette dynamique, le système tend asymptotiquement vers un état d'équilibre à la température T .

1.3 Non équilibre, travail, énergie libre, chaleur et théorèmes de fluctuation

Nous avons passé en revue quelques méthodes qui permettent d'analyser des situations d'équilibre et de non équilibre. Mais pourquoi et comment s'intéresse-t-on à des systèmes hors d'équilibre ? Quelles sont les grandeurs pertinentes que l'on peut étudier et confronter à l'expérience ? Les modèles que nous venons de passer en revue ne répondent que très partiellement à la question : ils développent (seulement) un cadre conceptuel pour analyser des situations hors d'équilibre.

Dans les paragraphes qui suivent, nous allons tenter de donner des éléments de réponse, en nous basant notamment sur les travaux récents de Jarzynski, Crooks, Galavotti, Cohen et van Zon.

1.3.1 Motivations d'ordre général

Fluctuations en mécanique statistique

Comme nous l'avons dit à plusieurs reprises, la physique statistique a pour objet l'étude de lois particulières régissant le comportement et décrivant les propriétés des corps macroscopiques, c'est-à-dire de corps composés d'un nombre énorme de particules — atomes ou molécules. La forme générale de ces lois est pour une large part indépendante de la mécanique que l'on utilise pour décrire les mouvements individuels des particules des corps.

Il semblerait à première vue que les propriétés du système mécanique deviendraient de plus en plus compliquées à mesure qu'augmente le nombre de particules, et qu'on ne pourrait alors trouver aucune régularité dans le comportement des corps macroscopiques. Bien sûr, comme on l'apprend dès les premières années d'université, il n'en est rien : ces lois sont statistiques et apparaissent précisément lorsque le nombre de particules constituant le corps est très grand. En outre, et d'une façon plus surprenante, ces

lois sont telles qu'elles ne peuvent être ramenées à des lois purement mécaniques : cela est intimement lié au problème de l'irréversibilité, et a donné lieu à de nombreuses critiques envers Boltzmann ainsi qu'à de nombreux paradoxes vers la fin du dix-neuvième siècle (Loschmidt, Zermelo, ... [EE02, Haa55, Bru86a, Bru86b]).

La spécificité des lois statistiques réside en ce qu'elles perdent toute signification lorsqu'on passe à des systèmes mécaniques ne présentant qu'un petit nombre de degrés de liberté. Quoique le mouvement des systèmes possédant un nombre colossal de degrés de liberté obéisse aux mêmes lois de mécanique que celles qui régissent les systèmes composés d'un petit nombre de particules, l'existence d'un très grand nombre de degrés de liberté détermine l'apparition de lois qualitativement différentes.

La plupart des grandeurs physiquement importantes sont des grandeurs additives ; cela résulte de ce que, les différentes parties du corps étant quasi-fermées, la valeur d'une grandeur additive concernant le corps tout entier est égale à la somme des valeurs de cette même grandeur concernant toutes les parties (macroscopiques) du corps.

En effet, les énergies internes des parties macroscopiques d'un corps sont, en règle générale, grandes devant l'énergie de leurs interactions mutuelles ; par suite, on peut poser que l'énergie du corps tout entier est égale, à une approximation suffisante, à la somme des énergies de ses parties constitutives.

Soit f une grandeur additive. Divisons en pensée le corps étudié en un grand nombre N de petites parties approximativement égales entre elles. On aura alors $\langle f \rangle = \sum_{i=1}^N \langle f_i \rangle$, où f_i représente les valeurs de la grandeur f pour les différentes parties du corps.

A vue de nez, f doit croître presque proportionnellement à N lorsque les dimensions du corps augmentent. Calculons les fluctuations quadratiques moyennes de la grandeur f . Nous avons $\langle (\Delta f)^2 \rangle = \langle (\sum_{i=1}^N \Delta f_i)^2 \rangle$. Du fait de l'indépendance statistique des parties du corps, les valeurs moyennes des produits $\langle \Delta f_i \Delta f_k \rangle = \langle \Delta f_i \rangle \langle \Delta f_k \rangle = 0$ pour $i \neq k$ (puisque chaque $\langle \Delta f_i \rangle = 0$). Il s'ensuit que $\langle (\Delta f)^2 \rangle = \sum_{i=1}^N \langle (\Delta f_i)^2 \rangle$.

On en conclut qu'à mesure que N augmente, le carré moyen $\langle (\Delta f)^2 \rangle$ doit augmenter proportionnellement à N . La fluctuation relative variera, elle, en raison inverse de $\sqrt{N}$:

$$\frac{\sqrt{\langle (\Delta f)^2 \rangle}}{\langle f \rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \quad \text{pour } N \text{ grand.} \quad (1.10)$$

D'autre part, si on convient de diviser un corps homogène en petites parties de dimensions données, le nombre de ces parties sera proportionnel au nombre de particules (molécules) constituant le corps.

On peut donc énoncer le résultat obtenu en disant que les fluctuations relatives de toute grandeur additive f diminuent en raison inverse de la racine carrée du nombre de particules constituant le corps macroscopique ; par suite, si ce nombre est suffisamment élevé, la grandeur f sera pratiquement invariable dans le temps et aura pour valeur sa valeur moyenne.

Ce résultat, obtenu à partir de considérations physiques extrêmement générales, est intimement lié à deux résultats fondamentaux de la théorie des probabilités, que l'on

retrouve systématiquement en mécanique statistique : la loi des grands nombre, et le théorème-limite central [JP03, Fel68, Fel66].

La loi des grands nombre “justifie” l’approche des probabilités par les fréquences³. Soit $(X_n)_{n \geq 1}$ une suite de variables aléatoires réelles, définies sur le même espace de probabilité, et posons $S_n = \sum_{j=1}^n X_j$. Une assertion qui affirme que la suite $\frac{1}{n}S_n$, c’est-à-dire la suite des moyennes des n premières variables X_j , converge en un certain sens vers une limite — la moyenne $\mu = E(X_j)$ — s’appelle une loi des grands nombre. Il existe de nombreux résultats de ce type, par exemple les théorèmes ergodiques, qui sont des formes de la loi des grands nombres.

Ces résultats ne sont que l’expression mathématique de ce que l’on appelle en mécanique statistique l’hypothèse ergodique, qui contourne la difficulté du problème dynamique (qui, avec ses quelques 10^{23} conditions initiales, est intractable), en exploitant l’allure extrêmement compliquée de la trajectoire du système dans l’espace des phases, afin de définir une mesure de probabilité sur ce dernier. La loi des grands nombre et ses variantes justifient précisément, comme nous l’avons indiqué plus haut, une telle approche fréquentielle (voir aussi les premiers paragraphes du livre de Landau et Lifchitz [LL94], par exemple) : en quelque sorte, la mécanique statistique d’équilibre se passe presque totalement de la dynamique du système étudié (ce qui n’est pas possible pour des situations hors d’équilibre [Rue04]).

Le théorème-limite central est l’un des résultats les plus impressionnants des probabilités. A partir d’hypothèses très faibles, il donne des résultats extrêmement précis. Il joue aussi un rôle de premier plan en statistique. L’idée est simple. Soit $X_1, \dots, X_j, \dots$ des variables aléatoires indépendantes et identiquement distribuées de variance finie σ^2 et de moyenne notée μ , et soit $S_n = \sum_{j=1}^n X_j$. Alors, si n est grand, la loi de S_n tend vers une loi normale de moyenne $n\mu$ et de variance $n\sigma^2$. Le point clé dans ce genre de résultat est que, à part l’existence d’une variance, absolument aucune hypothèse n’est requise. Donc, si une certaine variable aléatoire est en fait la somme de “beaucoup” de variables indépendantes de variances finies, alors sa loi est approximativement normale ; en statistique par exemple, il est possible d’utiliser des procédures permettant d’estimer μ et σ^2 , et on connaît alors essentiellement tout !

Revenons au problème de l’étude des fluctuations en mécanique statistique. Nous avons indiqué plus haut qu’en règle générale les fluctuations relatives de toute grandeur additive diminuent en raison inverse de la racine carrée du nombre de particules constituant le corps macroscopique. Donc, plus le système est grand, plus les fluctuations sont faibles en valeur relative. De plus, l’amplitude des fluctuations décroît souvent avec la température T du système.

Par exemple, dans l’ensemble canonique $\langle (\Delta E)^2 \rangle = k_B T^2 N c_v$, où $c_v = T(\partial s / \partial T)_v = TN^{-1}(\partial S / \partial T)_V = N^{-1}(dQ/dT)_V$ est la chaleur spécifique du corps à volume constant, et les fluctuations relatives de l’énergie du corps sont telles que $\sqrt{\langle (\Delta E)^2 \rangle} / \langle E \rangle \sim N^{-1/2}$

³Le terme “fréquence” fait ici référence à l’approche empirique des probabilités, comme l’illustre l’exemple bien connu de la pièce de monnaie que l’on jette en l’air, et dont on s’attend à ce que la fréquence relative d’apparition de chacune de ses faces tende vers $\frac{1}{2}$, pour un nombre de tirages suffisamment grand.

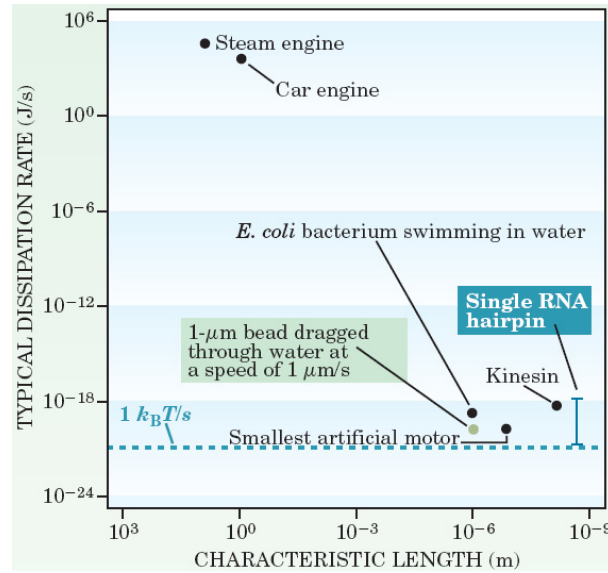


FIG. 1.8 – **Taux de dissipation d’énergie typiques.** Ce graphe représente les taux de dissipation d’énergie typiques de quelques systèmes en fonction de leur taille caractéristique (tiré de [BLR05]).

pour N “grand”.

Comment alors étudier les fluctuations thermiques de systèmes macroscopiques, puisqu’elles deviennent négligeables à la limite thermodynamique ainsi qu’à basse température (où $c_v \rightarrow 0$, dans notre exemple) ?

Tout d’abord, dans l’exemple donné ci-dessus, ce serait oublier que tout dépend du système considéré : un corps macroscopique qui nécessite un fort apport de chaleur (c_v grand) pour qu’une faible différence de température soit induite en son sein peut présenter de larges fluctuations.

Cela est intimement lié au taux de dissipation d’énergie du système que l’on considère, comme l’illustre la fig. 1.8 (nous reprenons ce point en détail plus bas, cf “Travail, chaleur et second principe”).

Ensuite, ce serait oublier le vaste domaine qu’est l’étude des transitions de phases (par exemple, le phénomène d’opalescence critique d’un fluide) : à la température critique, la chaleur spécifique c_v ainsi que l’amplitude $\langle(\Delta E)^2\rangle$ des fluctuations divergent.

Ne serait-ce qu’à partir de cet exemple, on voit bien que l’étude des fluctuations n’est pas limitée au cas des “petits” systèmes, dont on peut par ailleurs étudier les fluctuations, en vertu de (1.10). Le bruit d’agitation thermique aux bornes d’une résistance, qu’élucidèrent Johnson et Nyquist [Joh28, Nyq28] (deux ingénieurs des Bell Telephone Laboratories) en 1928, et le mouvement brownien, qu’étudièrent successivement Brown en 1827 [Bro28, Bro29, Bro66], Einstein [Ein05b, Ein05a, Ein06, Ein07, Ein14, Ein56, SCRS89], Langevin [Lan08, Lan50] et Perrin [Per08, Per70, Per50] au

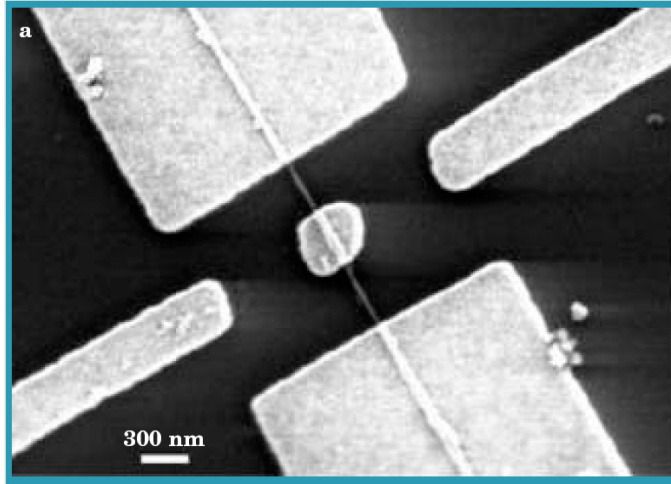


FIG. 1.9 – **Système hors d'équilibre mésoscopique.** Ce cliché photographique, obtenu par microscopie électronique, représente un système mésoscopique susceptible de fonctionner hors d'équilibre. La plaque située au centre du dispositif, qui joue le rôle de rotateur, et qui peut être excitée par un champ électrique, est maintenue en position par un nanotube de carbone ("multiwalled carbon nanotube"), qui joue le rôle de fil de torsion et assure le contact électrique (tiré de [FYH⁺03]).

début du vingtième siècle, illustrent parfaitement ce point⁴.

Citons aussi Kappler [Kap31, BS34], qui détermina en 1931 la constante de Boltzmann (avec moins de 3% d'erreur!) en mesurant les petits déplacements d'un petit miroir galvanométrique à l'équilibre⁵.

Fluctuations et systèmes hors d'équilibre

Jusqu'à maintenant, seule la question des fluctuations thermiques à l'équilibre a été levée. Or les systèmes qui évoluent ou qui sont maintenus hors d'équilibre présentent en règle générale des fluctuations d'amplitude sensiblement plus élevée qu'à l'équilibre, avec notamment des fluctuations extrêmes, des événements rares, et une statistique souvent imprévisible.

Au fil des années, cette classe de systèmes est devenue de plus en plus étudiée, d'une part car les systèmes à l'équilibre sont maintenant bien compris, d'autres part car les développements technologiques récents, relevant essentiellement des nanotechnologies et de la biophysique, nécessitent précisément une étude et une caractérisation des fluctuations de petits systèmes qui fonctionnent bien souvent hors d'équilibre.

⁴Voir aussi les références [Lem02, Gil92, Gil93, Gil96, Nel67, Gar94, Wax54, Cha43, UO30, WU45, Zer32, vS06, EE02].

⁵Kappler mesura $\theta_{\text{rms}} = 4.178 \times 10^{-6}$ rad ainsi que le couple de rappel correspondant $M = 1.8856 \times 10^{-15}$ N m à $T = 278.1$ K. L'application du théorème d'équipartition de l'énergie donne $k_B = 1.34 \times 10^{-23}$ J K⁻¹, fort peut différente de la valeur communément admise $k_B = 1.381 \times 10^{-23}$ J K⁻¹.

La fig. 1.9 reproduit un cliché photographique, obtenu par microscopie électronique, d'un système mésoscopique (nanoscopique) susceptible de fonctionner hors d'équilibre [FYH⁺03]. Il s'agit d'un petit "moteur" constitué d'une plaque libre (située au centre du dispositif), qui joue le rôle de rotateur, et qui est maintenue en position par un nanotube de carbone ("multiwalled carbon nanotube"), ce dernier jouant le rôle de fil de torsion et assurant le contact électrique. Au moyen d'un champ électrique appliqué par les électrodes latérales, ce rotateur peut être mis en mouvement.

De tels dispositifs sont évidemment réalisés dans le but de fabriquer en série des interrupteurs / moteurs (toujours plus) miniaturisés (dans notre exemple, de taille inférieure à 100 nm), que l'ont intégrera dans l'électronique de la téléphonie et des ordinateurs du futur.

Tant pour des besoins industriels que pour des intérêts scientifiques, l'étude des fluctuations de ces dispositifs est nécessaire.

Travail, chaleur et second principe

Un autre aspect de la question est l'évaluation du travail fourni à un système, ainsi que de la chaleur qu'il dissipe lorsqu'on lui fait subir une transformation.

Depuis les travaux de Clausius (1865) et Boltzmann (~ 1870), c'est un sujet abondamment étudié, à nouveau tant par intérêt scientifique qu'industriel. L'intérêt d'une telle étude dans une perspective industrielle se comprend aisément : si le dispositif mésoscopique qu'indique la fig. 1.9 représente le "moteur" qui s'intégrera dans le téléphone portable du futur, il est nécessaire de caractériser précisément les apports en énergie qu'il nécessite pour fonctionner, ainsi que ses pertes.

Or la plupart des systèmes réels d'intérêt sont constamment portés dans des états hors d'équilibre. Typiquement, le système mésoscopique représenté sur la fig. 1.9 doit être alimenté pour fonctionner : en règle générale, cela aura pour effet de le porter, de façon transitoire ou stationnaire, dans des états hors d'équilibre.

Comme nous allons brièvement le montrer, cela est à la source d'ennuis en ce qui concerne l'évaluation de la variation d'énergie libre d'un système et de la chaleur qu'il dissipe, lorsqu'on lui fait subir une transformation qui le porte de façon transitoire ou stationnaire hors d'équilibre (de façon générale, une transformation irréversible).

Une des premières choses que l'on apprend en thermodynamique est que le travail dW et la quantité de chaleur dQ qu'un corps reçoit au cours d'une variation infiniment petite de son état ne sont pas des différentielles exactes⁶ de quelque grandeur que ce soit⁷. Seule la somme $dW + dQ$, c'est-à-dire la variation d'énergie dE , est une différentielle exacte.

On peut diviser la variation d'énergie d'un corps passant d'un état dans un autre en quantité de chaleur reçue ou cédée par le corps, et en travail reçu par le corps ou fourni à d'autres corps. Cette division ne dépend pas univoquement de l'état initial et de l'état final du corps, mais dépend encore de la nature de la transformation. Autrement dit,

⁶A ce point de vue, les notations dW et dQ ne sont pas correctes.

⁷A l'exception des transformations adiabatiques, pour lesquelles $\delta Q = 0 \Rightarrow dE = dW$.

le travail et la quantité de chaleur sont des fonctions de la transformation que subit le corps, et non seulement de l'état initial et de l'état final.

Cela se manifeste de façon particulièrement nette lorsque le corps parcourt un cycle de transformations et que l'état final se confond avec l'état initial. La variation d'énergie est alors nulle, mais le corps peut recevoir ou céder une certaine quantité de chaleur ou de travail.

L'expression mathématique de ce fait est que l'intégrale sur un contour fermé de la différentielle exacte dE est nulle, tandis que l'intégrale de dQ ou de dW , qui ne sont pas des différentielles exactes, est différente de zéro.

Il existe des transformations lors desquelles le corps ne se trouve pas dans un état d'équilibre thermique, quoique la température (et la pression) le long du corps soit constante. C'est le cas, par exemple, de certaines réactions chimiques évoluant dans un mélange homogène de réactifs. Comme le corps lui-même est alors le siège d'une transformation irréversible (réaction chimique, pour notre exemple), son entropie croît indépendamment de la quantité de chaleur que reçoit le corps ; cela permet d'écrire l'inégalité suivante

$$\frac{dQ}{dt} < T \frac{dS}{dt}. \quad (1.11)$$

Un autre cas auquel s'applique une inégalité analogue est celui d'une transformation irréversible à la suite de laquelle le corps passe d'un état d'équilibre dans un autre état d'équilibre peu différent du précédent, quoique le corps se trouve hors d'équilibre pendant la transformation⁸. Il existe alors entre la quantité de chaleur δQ reçue par le corps pendant la transformation et la variation de son entropie δS l'inégalité suivante, connue sous le nom de “second principe” (Clausius, 1865)

$$\delta Q \leq T \delta S, \quad (1.12)$$

que l'on peut encore écrire

$$W \geq \Delta F = \Delta E - T \Delta S, \quad (1.13)$$

où ΔF est la variation d'énergie libre du corps pendant la transformation.

Ce résultat, bien qu'énoncé dans le cadre de la thermodynamique macroscopique, peut être établi à partir d'une approche microscopique (théorie cinétique et théorème H de Boltzmann, ~ 1870), auquel cas il faut remplacer le travail W par sa valeur moyenne (nous ne nous étendons pas davantage sur le sujet, cf [EE02, Haa55, Bru86a, Bru86b, Wan87, Hua63, Dor99, Gal99b]).

Un des grands principes de la physique réside dans la minimisation de l'énergie. A la différence de la mécanique, la thermodynamique associe différents potentiels thermodynamiques au système étudié suivant la situation envisagée.

Par exemple, si le corps est isolé, son énergie (interne) E reste constante au cours du temps, et c'est cette dernière qu'il convient de minimiser afin de déterminer la

⁸Un exemple en est la transformation de Joule-Thomson s'accompagnant d'une petite variation de pression.

trajectoire du système, par exemple (dans ce cas, on parle d'ensemble microcanonique, cf § 1.2.1).

En revanche, si le corps étudié interagit avec un autre système, beaucoup plus grand, l'ensemble étant isolé, la situation est différente. Dans ce cas, c'est seulement l'énergie totale du système constitué du corps que l'on désire étudier et du grand système qui se trouve à son contact qui reste constante au cours du temps.

Si le grand système impose sa température au corps que l'on désire étudier (cas d'un thermostat), c'est l'énergie libre de Helmholtz $F = E - TS$ du corps qu'il convient de minimiser afin de déterminer la configuration d'équilibre du corps (dans ce cas, on parle d'ensemble canonique, cf § 1.2.2).

Si le grand système impose sa pression (cas d'un pressostat), c'est l'enthalpie $H = E + PV$ du corps qu'il convient de minimiser. De même, si le grand système impose sa température et sa pression, il faut minimiser l'énergie libre de Gibbs $G = E - TS + PV$, et ainsi de suite (voir le livre de Callen [Cal85], par exemple).

Donc, si la situation expérimentale ou le modèle que l'on désire étudier correspond à la situation canonique, l'énergie libre F est le potentiel thermodynamique pertinent pour la description du problème. Se pose alors la question de l'évaluation de la variation d'énergie libre ΔF du corps et de la chaleur dissipée Q par ce dernier, lorsqu'on lui fait subir une transformation qui le porte de façon transitoire ou stationnaire hors d'équilibre (de façon générale, une transformation irréversible).

La stratégie généralement adoptée pour évaluer cette variation d'énergie libre ΔF du corps a longtemps consisté à forcer ce dernier au moyen d'une force extérieure, et à calculer le travail W ainsi fourni au corps. Comme l'indique l'inégalité (1.13), ce travail surestime la variation d'énergie libre ΔF dans le cas où la transformation est irréversible : seul le cas d'une transformation réversible permet d'identifier le travail fourni au corps avec sa variation d'énergie libre.

Or, comme nous l'avons mentionné plus haut, la plupart des systèmes physiques d'intérêt évoluent hors d'équilibre, parfois entre des états d'équilibre. Dans de tels cas, il est difficile d'évaluer la variation d'énergie libre du corps ainsi que la chaleur dissipée par celui-ci.

Comme nous allons le voir dans les paragraphes suivants, de nouvelles idées théoriques, dues à Jarzynski, Crooks, Gallavotti, Cohen et van Zon, ont été récemment proposées afin de résoudre ce problème de l'évaluation de la variation d'énergie libre et de la chaleur.

1.3.2 Relation de Jarzynski et théorème de fluctuation de Crooks

Sur la base de plusieurs approches [Jar97a, Jar97b, Cro98, Jar00, Cro00, JW04], Jarzynski donna en 1997 une expression de la variation d'énergie libre ΔF d'un système lors de la transformation entre deux états d'équilibre A et B , quelle que soit la nature du chemin reliant ces derniers (réversible ou irréversible) :

$$\Delta F = F_B - F_A = -\frac{1}{\beta} \ln \langle e^{-\beta W} \rangle, \quad (1.14)$$

où $\beta = (kT)^{-1}$, k désignant la constante de Boltzmann.

Noter qu'il s'agit d'un résultat sans paramètre ajustable. Nous donnons la définition du travail W ainsi que la signification précise de la moyenne $\langle \cdot \rangle$ au chapitre 4.

Peu après que Jarzynski obtint son résultat (1.14), Crooks établit un théorème de fluctuation⁹ permettant de déterminer de façon plus précise la variation d'énergie libre ΔF du système durant la transformation de A vers B (nous en verrons les raisons au chapitre 4) [Cro99, Cro00, Jar00, JW04].

Les considérations de Crooks sont identiques à celles de Jarzynski, à ceci près qu'il exploite astucieusement les trajectoires directes (de l'état d'équilibre A vers l'état d'équilibre B) et renversées dans le temps (de B vers A) du système : de même qu'on peut calculer le travail W fourni au corps pour une trajectoire directe, on peut calculer le travail W' fourni au corps pour une trajectoire renversée. Crooks montre ainsi que les densités de probabilité du travail direct $P(W)$ et du travail renversé $P'(-W)$ satisfont à la relation

$$P(W) = P'(-W) e^{\beta(W - \Delta F)}, \quad (1.15)$$

où $\Delta F = F_B - F_A$ est la variation d'énergie libre du corps pour la transformation de A vers B (noter qu'il s'agit, à nouveau, d'un résultat sans paramètre ajustable).

Ne serait-ce que par le nombre considérable de publications qui ont été consacrées au sujet [Jar97a, Jar97b, Cro98, Jar98, Kur98, Cro99, MJ99, JM99, Jar99, Mae99, Cro00, Jar00, Kur01, Jar02, Muk03, JW04, CM04, Jar04], les relations de Jarzynski et Crooks semblent avoir acquis le statut de résultat théorique sûr, solidement établi, robuste.

Cependant, E. Cohen et D. Mauzerall ont récemment émis quelques critiques à propos du régime de validité de ces résultats [CM04].

Une telle divergence d'opinion est intéressante en soi. Il est en effet difficile, en règle générale, d'avoir une idée précise de toutes les hypothèses qu'un résultat théorique présuppose : certaines d'entre elles ne sont parfois pas formulées explicitement, et constituent cependant le point de départ du modèle proposé. Par ailleurs, qu'elles soient mentionnées explicitement ou non, ces hypothèses ne correspondent parfois qu'à une classe extrêmement restreinte de systèmes physiques.

Pour E. Cohen et ses collaborateurs, le résultat de Jarzynski ne serait pas valable pour une transformation quelconque¹⁰, mais seulement pour des transformations telles que le corps en question soit faiblement hors d'équilibre. Cela impliquerait notamment qu'il doit être possible de mettre en défaut le résultat de Jarzynski, et donc celui de Crooks, en forçant le corps considéré de manière très irréversible ainsi qu'à très forte amplitude entre les états d'équilibre initial et final de la transformation.

La controverse lancée par E. Cohen et ses collaborateurs n'ayant pas (encore) abouti au moyen d'arguments théoriques, nous nous proposons de tester expérimentalement les résultats de Jarzynski et Crooks sur un système bien contrôlé : un oscillateur mécanique amorti.

⁹Qu'on peut en quelque sorte attribuer aux travaux antérieurs de G. Gallavotti [Gal99a, Gal05].

¹⁰Rappelons qu'il s'agit du résultat obtenu par Jarzynski, Crooks et leurs collaborateurs.

1.3.3 Relations de Gallavotti-Cohen et de Cohen-van Zon

Les systèmes les plus simples et les mieux compris en mécanique statistique sont des systèmes à l'équilibre, isolés (dont l'énergie est fixée) ou en contact thermique avec un thermostat (dont la température est fixée). Les propriétés de tels systèmes sont décrites par la théorie de Boltzmann-Gibbs, qui donne la probabilité d'observer chaque configuration microscopique du système à l'équilibre.

Lorsqu'en revanche un système est loin de l'équilibre, dans un régime transitoire, dans un régime stationnaire maintenu hors d'équilibre, ou lorsque sa dynamique n'est pas définie par une fonction énergie, on ne connaît pas la probabilité de chaque configuration microscopique. De tels systèmes se rencontrent tant dans l'étude de modèles abstraits de la mécanique statistique que dans celle inspirée de situations physiques ou biologiques.

En 1995, Gallavotti et Cohen [GC95a, GC95b, GC98] établirent un théorème de fluctuation stationnaire caractérisant le taux de contraction de l'espace des phases d'un système dissipatif macroscopique porté dans un état hors d'équilibre stationnaire, c'est-à-dire une fois que le régime transitoire du système s'est amorti, du fait des processus de frottements visqueux par exemple.

Moyennant certains arguments (que nous détaillons partiellement au chapitre 5), Gallavotti et Cohen identifièrent le taux de contraction de l'espace des phases du système avec son taux de production d'entropie, et démontrèrent le théorème de fluctuation stationnaire suivant (voir le chapitre 5 pour les définitions) :

$$\frac{\pi_\tau(p)}{\pi_\tau(-p)} \sim e^{\tau[\beta p + O(1/\tau)]} \quad \text{pour } \tau \rightarrow \infty, \quad (1.16)$$

où $\pi_\tau(p)$ et $\pi_\tau(-p)$ désignent respectivement les probabilités d'observer un taux de production d'entropie p et $-p$, pour une trajectoire du système de durée τ . Noter qu'il s'agit d'un résultat sans paramètre ajustable.

Il existe des versions plus spécifiques de la relation de fluctuation de Gallavotti-Cohen (1.16), dont sont récemment à l'origine Farago [Far04], Cohen et van Zon [vZC03b, vZC03a, vZCC04], et qui caractérisent le régime transitoire hors d'équilibre du système étudié.

Cohen et van Zon montrèrent, toujours dans le cadre d'une dynamique de Langevin du premier ordre, que le théorème de fluctuation (1.16) est un résultat exact sur un régime transitoire du système [pas de terme correctif en $O(1/\tau)$] :

$$\frac{\pi_\tau(p)}{\pi_\tau(-p)} = e^{\beta \tau p} \quad \text{quel que soit } \tau. \quad (1.17)$$

On parle alors de théorème de fluctuation transitoire.

1.4 Motivations et plan du manuscrit

Motivations

Il est bien évidemment possible de tester numériquement les résultats de Jarzynski, Crooks, Gallavotti, Cohen et van Zon (1.14)-(1.17), en générant sur ordinateur une dynamique de Langevin, par exemple. Toutefois, nous choisissons délibérément de les tester expérimentalement, car ces derniers constituent, avec le théorème fluctuation-dissipation et ses extensions hors d'équilibre¹¹ [CKP97, CVJ03], une bonne approche pour l'étude de la dynamique et des échanges de chaleur de systèmes durablement hors d'équilibre, tels les matériaux amorphes relevant de la matière molle [plastiques comme le polyméthylmethacrylate (PMMA) ou le polychlorure de vinyle (PVC), gels comme la laponite] ou de la physique des solides (verres de spin).

La dynamique de ces derniers étant extrêmement difficile à simuler numériquement (essentiellement en raison des capacités de calcul limitées des ordinateurs¹²), et peu (voire pas) étudiée expérimentalement dans le contexte des travaux que nous présentons dans ce manuscrit, il semble pertinent de s'intéresser directement à un système physique réel, sans que nous soyons limités par diverses hypothèses et approximations théoriques.

En outre, il existe relativement peu de tests expérimentaux de ces théorèmes de fluctuation. Concernant les résultats de Jarzynski et Crooks, s'il est vrai que des expériences de biophysique ont exploité les résultats de Jarzynski et Crooks, notamment afin d'évaluer la variation d'énergie libre de l'ARN lorsqu'on étire ce dernier [LDS⁺02], aucune expérience ne semble avoir été réalisée dans le but de tester ces résultats.

Quant aux résultats de Gallavotti, Cohen et van Zon, il n'existe pas à l'heure actuelle de test expérimental pour un système dont la dynamique correspond à une dynamique de Langevin du deuxième ordre (ni de preuve théorique d'ailleurs!).

Pour toutes les raisons mentionnées, un tel test se justifie. Pour pouvoir le réaliser, il faut disposer d'un système suffisamment bien contrôlé.

Plan du manuscrit

Ce travail de thèse, qui s'articule autour de quatre chapitres, présente quelques expériences nouvelles sur l'étude des fluctuations du travail et de la chaleur dans le cas de systèmes mécaniques dissipatifs portés dans des états hors d'équilibre. Le but est d'effectuer une comparaison directe des résultats expérimentaux avec les résultats théoriques obtenus récemment.

- (II) De telles études ne peuvent être entreprises sans qu'on se soit au préalable assuré qu'on dispose d'un système de détection fiable, sensible et correctement isolé du bruit environnemental, et d'un système physique suffisamment bien contrôlé, dont les spectres de fluctuation à l'équilibre sont en plein accord avec le théorème fluctuation-dissipation.

¹¹A ce sujet, voir les thèses de L. Bellon [Bel01] et L. Buisson [Bui03], ainsi que la revue [BBC⁺05].

¹²On ne peut en effet actuellement simuler la dynamique hors d'équilibre des systèmes mentionnés que sur quelques microsecondes.

Nous exposons donc tout d'abord en détail au chapitre 2 le dispositif expérimental utilisé pour mesurer les fluctuations thermiques de “petits” oscillateurs mécaniques macroscopiques à l'équilibre. Outre le système de détection proprement dit (l'interféromètre différentiel), nous passons en revue les différents dispositifs d'isolation du montage qui permettent de s'affranchir du bruit environnemental (nous remettons l'exposition d'une technique de réduction du bruit, qui s'est avérée nécessaire, au chapitre 3).

Nous introduisons ensuite les notions de réponse et de rapport signal-sur-bruit des fluctuations thermiques du système afin de montrer comment la conception des oscillateurs mécaniques doit être orientée afin de favoriser au maximum la mesure de leurs fluctuations thermiques.

Enfin, nous passons en revue les différents dispositifs de forçage du système que nous avons réalisés et testés, et nous montrons que les mesures de fluctuations et de réponse effectuées sont en excellent accord avec le théorème fluctuation-dissipation.

- (III) Malgré la mise en place d'un dispositif complet d'isolation du montage et l'optimisation du rapport signal-sur-bruit des fluctuations thermiques de notre oscillateur mécanique amorti, un bruit résiduel est toujours transmis au système dans la majorité des cas.

Afin de filtrer efficacement ce dernier et analyser son influence en temps réel sur les fluctuations thermiques de l'oscillateur, nous avons mis au point une technique de réduction du bruit s'inspirant du filtrage de Wiener, dont nous exposons le principe et son application à nos mesures au chapitre 3.

- (IV) Nous avons dit plus haut (§ 1.3) que la stratégie généralement adoptée pour évaluer la variation d'énergie libre fournie à un corps lors d'une transformation quelconque entre deux états d'équilibre a longtemps consisté à évaluer le travail fourni au corps pendant la transformation. Or, ce travail surestime la variation d'énergie libre si la transformation est irréversible.

Le quatrième chapitre est consacré aux travaux de Jarzynski et Crooks, qui trouvèrent une solution à ce problème en donnant l'expression de la variation d'énergie libre du système lors de la transformation, quelle que soit la nature de cette dernière.

Puisqu'aucune “preuve” expérimentale n'est venue confirmer ces résultats, nous nous proposons donc de les tester expérimentalement au moyen d'un système bien contrôlé : l'oscillateur mécanique amorti auquel nous avons consacré le chapitre 2. Nous commençons ce chapitre en exposant brièvement la théorie thermodynamique des perturbations. Nous étendons cette théorie perturbative à tous les ordres et nous montrons que le résultat obtenu peut s'interpréter dynamiquement et être étendu sans difficulté au travail thermodynamique : nous retrouvons ainsi de manière simple le résultat de Jarzynski.

Enfin, sur la base de nos observations expérimentales, et dans le cadre d'une dynamique de Langevin du premier et du deuxième ordre, nous mettons en évidence l'insensibilité du résultat de Jarzynski à la nature de la transformation (pour peu

que le travail fourni au corps ait une distribution gaussienne), ainsi que ses limites d'applicabilité. Nous indiquons aussi la possible application du résultat de Jarzynski à la calibration de la force appliquée au système.

- (V) Le cinquième et dernier chapitre est scindé en trois parties. La première est consacrée à une rapide exposition des théorèmes de fluctuation de Gallavotti-Cohen et de Cohen-van Zon. Il est bien évidemment hors de question de détailler ces résultats, qui sont d'une haute technicité mathématique (et dont certains sont encore à l'état de conjecture), mais d'en souligner les hypothèses et la signification physique afin de les tester expérimentalement.

Dans une deuxième partie, nous testons expérimentalement les versions transitoire et stationnaire de ces théorèmes de fluctuation en exploitent les mesures que nous avons exposées au chapitre 4. L'originalité de nos mesures tient au fait que la dynamique de notre oscillateur amorti correspond à une dynamique de Langevin du deuxième ordre, pour laquelle il n'existe pas de bases théoriques sûres des relations de Gallavotti-Cohen et de Cohen-van Zon.

Enfin, dans une troisième partie nous modélisons la dynamique de notre système expérimental par une dynamique de Langevin du premier et du deuxième ordre, en nous appuyant sur nos observations expérimentales. Nous montrons que les théorèmes de fluctuation de Gallavotti-Cohen et de Cohen-van Zon sont vérifiés, tout en donnant une expression analytique de la production de chaleur, que nous comparons aux valeurs mesurées.

Chapitre 2

Mesures de fluctuations thermiques à l'équilibre

Ce chapitre constitue le “ciment” de notre étude expérimentale des fluctuations thermiques d’un oscillateur mécanique à l’équilibre. Avec le chapitre 3, il ouvre la voie à des études plus complexes, telles que l’étude des fluctuations du travail et de la chaleur d’un système porté hors d’équilibre, dans le cadre des travaux de Jarzynski, Crooks, Gallavotti, Cohen et van Zon (chapitres 4 et 5), ou l’étude du vieillissement, dans le cadre des travaux de Cugliandolo, Kurchan, Ritort, Crisanti et leurs collaborateurs.

De telles études ne peuvent être entreprises sans qu’on se soit au préalable assuré qu’on dispose d’un système de détection fiable, sensible et correctement isolé du bruit environnemental, et d’un système physique suffisamment bien contrôlé, dont les spectres de fluctuation à l’équilibre sont en plein accord avec le théorème fluctuation-dissipation.

Nous exposons tout d’abord en détail le dispositif expérimental utilisé pour mesurer les fluctuations thermiques de “petits” oscillateurs mécaniques macroscopiques à l’équilibre (§ 2.1). Outre le système de détection proprement dit (l’interféromètre différentiel), nous passons en revue les différents dispositifs d’isolation du montage qui permettent de s’affranchir du bruit environnemental (§ 2.1.2; nous remettons l’exposition d’une technique de réduction du bruit, qui s’est avérée nécessaire, au chapitre 3).

Nous introduisons ensuite les notions de réponse et de rapport signal-sur-bruit des fluctuations thermiques du système afin de montrer comment la conception des oscillateurs mécaniques doit être orientée afin de favoriser au maximum la mesure de leurs fluctuations thermiques (§§ 2.3.1 et 2.3.2).

Enfin, nous passons en revue les différents dispositifs de forçage du système que nous avons réalisés et testés (§§ 2.3.3, 2.3.4 et 2.3.5), et nous montrons que les mesures de fluctuations et de réponse effectuées sont en excellent accord avec le théorème fluctuation-dissipation (§ 2.3.6).

2.1 Système de mesure : interféromètre haute précision

Pour mesurer des déplacements subnanométriques avec une bonne résolution, nous avons utilisé un interféromètre différentiel inspiré de la technique de Nomarski (1954 [Nom54, NW55, Nom56, Bel01, BCBG02, Bui03] ; voir aussi [Bob86, SA89, RMG89, DW90, LK00, FTN95]). La fig. 2.2 reproduit le schéma optique du montage. Comme nous allons le voir, l'avantage principal de ce dispositif de mesure réside dans sa faible sensibilité au bruit externe : les faisceaux de mesure n'étant séparés que sur une faible distance, toute fluctuation de leur trajet optique sur le reste du parcours est sans effet sur les signaux de sortie des photodiodes.

2.1.1 Principe

Le faisceau lumineux provient d'un laser He-Ne (Melles Griot 05 STP 903) de faible puissance (1.5 mW), dont la longueur d'onde est stabilisée à $\lambda = (632.8 \pm 10^{-6})$ nm ; ce dernier peut être stabilisé en fréquence ou en intensité¹ (comme on le verra plus loin, il est préférable de le stabiliser en fréquence).

On interpose entre sa sortie et le reste du montage un isolateur de Faraday (ConOptics 711/720s, $\sim 4\%$ de perte d'intensité lumineuse), qui empêche la propagation de la lumière dans le sens du retour et permet d'éviter toute déstabilisation du laser par une réflexion parasite dans sa cavité optique. On entre alors dans une fibre optique monomode, qui permet d'amener le faisceau de façon souple jusqu'au montage expérimental. Cette dernière est biseautée à une de ses extrémités afin de minimiser toute réflexion dans le sens du retour.

Le faisceau émergent du noyau de la fibre est fortement divergent mais spatialement très propre. Il entre immédiatement dans une lentille convergente, qui permet d'assurer une focalisation adéquate. Deux polariseurs (Glan Taylor / dichroïque) viennent ensuite fixer une polarisation linéaire du faisceau lumineux dans la direction $\hat{x} + \hat{y}$, de sorte que son champ électrique s'écrit $\mathbf{E} = E_0(\hat{x} + \hat{y})$, où $E_0 = \mathcal{E}_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)}$, le vecteur d'onde $\mathbf{k}$ étant orthogonal au plan défini par $\hat{x}$ et $\hat{y}$.

Après le passage dans un séparateur de faisceau (Melles Griot 03 PPW 003, $\sim 50\%$ de perte d'intensité lumineuse à chaque passage), la partie utile de la lumière arrive sur une lame de Calcite (Melles Griot 03 PPD 012) dont les directions principales sont $\hat{x}$ et $\hat{y}$. En sortie de cet élément, on obtient deux faisceaux parallèles, de polarisations orthogonales et séparés de 4 mm, qui vont se réfléchir sur deux miroirs indépendants.

Nous reviendrons en détail sur les objets qui peuvent être solidaires de ces miroirs. L'idée à retenir est qu'un miroir est solidement fixé sur un support immobile (un support optique raide et stable) tandis que l'autre est solidaire d'un objet susceptible de se déplacer sous l'effet des fluctuations thermiques et / ou d'une force appliquée : le miroir fixe sert donc de référence.

Le chemin optique de chaque rayon étant différent (du fait du mouvement libre

¹Le faisceau émis par le laser a une polarisation linéaire dans un rapport $> 1000 : 1$, un diamètre de 0.5 mm et une divergence angulaire de 1.6 mrad.

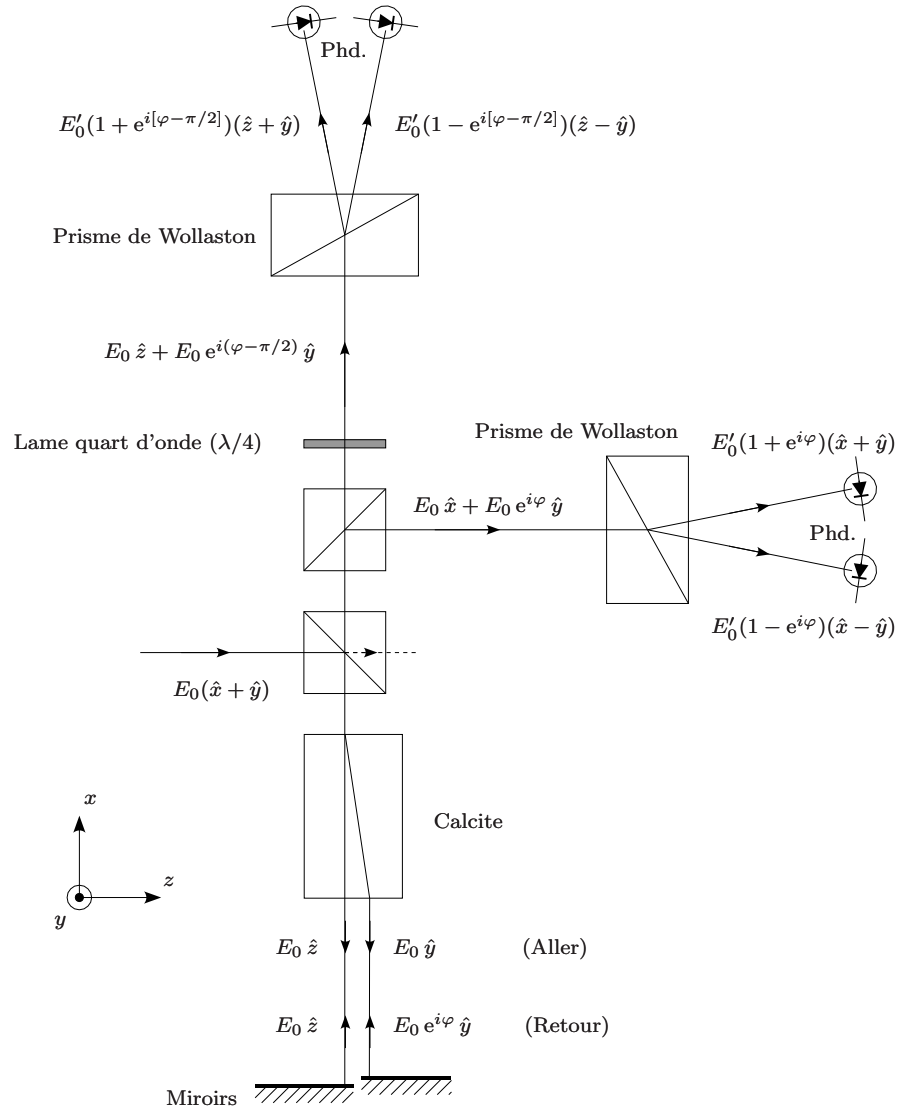


FIG. 2.1 – **Fonctionnement de l'interféromètre différentiel.** Le faisceau laser, issu d'une fibre optique monomode, est initialement polarisé dans la direction $\hat{x} + \hat{y}$. Il traverse une lame de Calcite dont les directions principales sont $\hat{x}$ et $\hat{y}$: on obtient deux faisceaux parallèles séparés de 4 mm, de polarisations $\hat{x}$ et $\hat{y}$, qui vont se réfléchir sur deux miroirs indépendants. Du fait du mouvement libre d'un des deux miroirs, ils se déphasent de φ avant d'être recombinés. L'analyse du faisceau obtenu est effectuée à l'aide d'un prisme de Wollaston orienté à 45° : l'intensité lumineuse des quatre rayons obtenus est une fonction sinusoïdale de φ . La lame quart d'onde permet de soustraire $\frac{\pi}{2}$ à φ afin de déterminer cette dernière de manière univoque [modulo 2π , cf (2.2)].

d'un des deux miroirs), il apparaît une différence de marche δ entre ces derniers avant que la lame de Calcite ne les recombine, et le champ lumineux s'écrit au retour $\mathbf{E} = E_0 \hat{x} + E_0 e^{ik\delta} \hat{y}$, où $k = \frac{2\pi n}{\lambda}$ désigne le module du vecteur d'onde et n l'indice optique du milieu traversé par les faisceaux. Notons qu'aucune interférence n'est encore visible puisque la différence de marche intervient sur deux faisceaux de polarisations orthogonales.

Après qu'il ait traversé à nouveau le cube séparateur, le faisceau est redirigé dans la ligne d'analyse ; son champ électrique s'écrit alors $\mathbf{E} = E_0 \hat{z} + E_0 e^{i\varphi} \hat{y}$, où $\varphi = k\delta = \frac{2\pi n}{\lambda} \delta$. Un second cube séparateur divise alors le faisceau et le dirige dans les deux bras de l'interféromètre.

Dans le premier bras, le faisceau est séparé par un prisme de Wollaston (Melles Griot 03 PPW 003, $\sim 50\%$ de perte d'intensité lumineuse) orienté à 45° par rapport à la lame de Calcite : les rayons obtenus sont polarisés suivant $\hat{z} + \hat{y}$ et $\hat{z} - \hat{y}$, et leurs champs respectifs s'écrivent $\mathbf{E}_{1\pm} = E'_0(1 + e^{i\varphi})(\hat{z} \pm \hat{y})$.

Dans le second bras, nous interposons une lame quart d'onde ($\lambda/4$) sur le trajet du faisceau avant que ce dernier ne traverse un prisme de Wollaston : les rayons obtenus sont polarisés suivant $\hat{x} + \hat{y}$ et $\hat{x} - \hat{y}$, et leurs champs respectifs s'écrivent $\mathbf{E}_{2\pm} = E'_0(1 - e^{i[\varphi - \pi/2]})(\hat{x} \pm \hat{y})$.

Les intensités lumineuses mesurées par les deux photodiodes (photodiodes avalanches Hamatsu S5344) de chaque bras s'écrivent alors²

$$I_{i\pm} \propto |\mathbf{E}_{i\pm}|^2 = I_0 [1 \pm \cos(\varphi + \psi_i)], \quad (2.1)$$

où $I_0 = 2|E'_0|^2$ est l'intensité du champ lumineux incident, $i = 1, 2$ indice chaque bras et $\psi_i = -\frac{\pi}{2} \delta_{i,2}$.

Au moyen d'une électronique de conditionnement adaptée³, on peut finalement mesurer le contraste⁴ entre les deux signaux issus de chaque paire de photodiodes

$$C_i \equiv \frac{V_{i+} - V_{i-}}{V_{i+} + V_{i-}} = \cos(\varphi + \psi_i), \quad (2.2)$$

que l'on peut aussi écrire sous la forme complexe [BCBG02]

$$C \equiv C_1 + iC_2 = e^{i\varphi}. \quad (2.3)$$

On remarquera qu'on s'affranchit ainsi des fluctuations d'intensité lumineuse du laser : il est donc préférable de stabiliser ce dernier en fréquence.

Les relations (2.2) et (2.3) indiquent clairement qu'il est possible de déterminer de manière univoque (modulo 2π) le déphasage φ (donc la différence de marche δ) entre les deux faisceaux de mesure en mesurant simultanément les contrastes C_1 et C_2 .

²Les photodiodes délivrent un courant proportionnel à l'intensité lumineuse.

³Qui transforme les courants délivrés par les photodiodes en tensions $V_{i\pm}$ avec un gain modulable, et réalise la somme $V_{i+} + V_{i-}$, la différence $V_{i+} - V_{i-}$ ainsi que le rapport $\frac{V_{i+} - V_{i-}}{V_{i+} + V_{i-}}$ (il est nécessaire que la somme $V_{i+} + V_{i-}$ soit comprise entre 2.5 et 10 V pour que le diviseur fonctionne correctement).

⁴Que l'on appelle aussi visibilité des franges [BW99, Hec80].

Pour obtenir la différence de marche $\delta = \frac{\lambda\varphi}{2\pi n}$, il suffit en principe d'inverser la relation (2.3). En pratique, cela dépend de la carte d'acquisition que l'on utilise pour mesurer les contrastes C_1 et C_2 : une telle inversion (numérique) peut effectivement être réalisée si l'on dispose d'une carte d'acquisition ayant une résolution suffisante (telle une carte PXI National Instruments 24 bits, par exemple).

Ajoutons qu'un oscilloscope connecté en mode XY sur les sorties C_1 et C_2 de l'électronique de conditionnement (dont les offset auront été convenablement ajustés à zéro) doit afficher un cercle centré à l'origine⁵, et permet de visualiser directement le déphasage φ . Par exemple, dans l'air ($n = 1$), un tour visualisé à l'oscilloscope correspond à une différence de marche $\delta = \lambda = 632.8$ nm, soit un déplacement de 316.4 nm, en tenant compte des trajets aller / retour du faisceau lumineux.

Les relations (2.2) et (2.3) indiquent en outre que la sensibilité $|\partial C / \partial \varphi|$ de l'interféromètre est indépendante du déphasage φ : du fait de la mesure simultanée de $\cos \varphi$ et $\sin \varphi$, nous sommes toujours sensible aux variations de φ . Il s'agit d'un avantage décisif par rapport à des interféromètres du même type ne disposant que d'un bras d'analyse, qui nécessitent un ajustement systématique de φ (au moyen d'un compensateur de Babinet, par exemple ; cf thèse de L. Bellon, chap. 5 [Bel01]) afin de se placer au maximum de la sensibilité de l'instrument.

En pratique, le déplacement mesuré $\delta(t)$ correspond à deux mouvements distincts :

- (i) d'une part, un mouvement lentement variable dans le temps, correspondant aux dérives thermiques du montage, aux relaxations du dispositif d'isolation du montage (cf § 2.1.2), au bruit environnemental lentement variable dans le temps transmis au système étudié (l'objet solidaire du miroir libre),
- (ii) d'autre part, un mouvement aléatoire fluctuant rapidement, notamment sous l'effet des fluctuations thermiques du système étudié.

Nous nous intéressons évidemment à ce déplacement aléatoire fluctuant rapidement, que nous notons $x(t)$, et qui est en règle générale petit devant le déplacement lentement variable, que nous notons $\zeta(t)$. Le déplacement mesuré s'écrit donc $\delta(t) = x(t) + \zeta(t)$, où $x \ll \zeta$. De même, le déphasage mesuré correspondant s'écrit $\varphi(t) = \Phi(t) + \eta(t)$, où $\Phi \ll \eta$ (phase aléatoire fluctuant rapidement : Φ , phase lentement variable : η).

Dans le cas où les contrastes $C_i(t)$ sont mesurés au moyen d'une carte d'acquisition disposant d'une résolution suffisante pour qu'on puisse, comme nous l'avons indiqué plus haut, inverser numériquement la relation (2.3) afin d'obtenir directement le déplacement $\delta(t)$, il suffit de filtrer numériquement ce dernier respectivement passe-bas et passe-haut afin d'obtenir $\zeta(t)$ et $x(t)$.

Dans le cas contraire⁶, on peut déterminer le déplacement fluctuant $x(t)$ de la manière suivante. Puisque $\Phi \ll \eta$, on peut développer le contraste (2.3) en très bonne approximation au premier ordre en Φ :

$$C(t) = e^{i[\Phi(t) + \eta(t)]} = [1 + i\Phi(t) + \dots] e^{i\eta(t)} \equiv \delta c(t) + c(t). \quad (2.4)$$

⁵La relation (2.3) définit un cercle de rayon unité paramétré par φ dans le plan (C_1, C_2) .

⁶C'est le cas, par exemple, si l'on utilise une carte National Instruments SC-2040 16 bits, complétée d'un "sample & hold" National Instruments MI016.

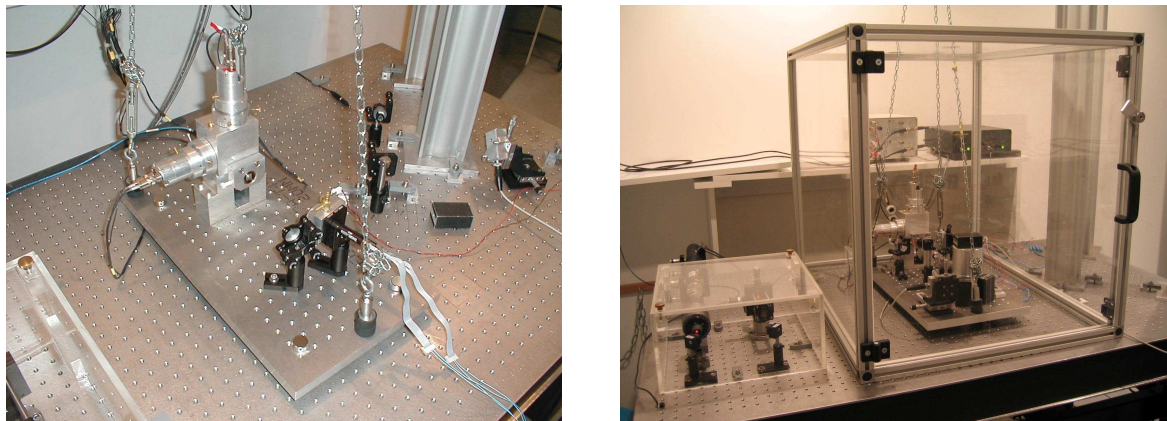


FIG. 2.2 – **Interféromètre différentiel.** Ces deux photographies du montage illustrent la compacité du dispositif.

Le contraste se décompose donc de manière similaire comme la somme d'une fonction lentement variable (c) et d'une fonction fluctuant rapidement ($\delta c \ll c$). Pour déterminer $x(t)$, il suffit d'acquérir les contrastes $C_i(t)$, au préalable amplifiés et filtrés respectivement passe-bas et passe-haut (au moyen d'un filtre Stanford SR640, par exemple) de façon à obtenir $c(t)$ et $\delta c(t)$. Le déplacement fluctuant $x(t)$ s'obtient alors d'après [cf relations (2.3) et (2.4)]

$$\delta(t) = -i \frac{\delta c(t)}{c(t)}. \quad (2.5)$$

Cette analyse ayant fait l'objet d'une publication [BCBG02], nous ne détaillons pas davantage l'extraction du déplacement $x(t)$ ainsi que les imperfections d'un tel traitement. Donnons plutôt une idée des performances de cet interféromètre et de la façon dont il faut l'isoler afin de minimiser autant que possible les contributions lentement variables (ζ , η ou c) qui, on s'en doute, vont provenir essentiellement du bruit environnemental lentement variable transmis au système⁷.

2.1.2 Réalisation expérimentale

La fig. 2.1 présente une photographie de l'interféromètre. Nous avons réalisé un montage compact, qui permet une grande facilité d'emploi : une fois les nombreux réglages effectués (alignement et positionnement angulaire des différents éléments, focalisation des lentilles, etc.), le dispositif peut être déplacé d'une expérience à l'autre avec un minimum de modifications. La lumière est par exemple apportée par une fibre optique, il n'est donc pas nécessaire de réaligner le laser. De même, la position des différents composants optiques est fixée une fois pour toutes et il n'est pas utile de l'optimiser à chaque nouvelle expérience.

Pour estimer le bruit de fond de l'interféromètre, on interpose sur le trajet des deux faisceaux en sortie de la lame de Calcite un miroir fixé sur un support optique

⁷Nous verrons au chap. 3 une technique de réduction du bruit qui permet de s'affranchir presque intégralement de ces perturbations fort gênantes.

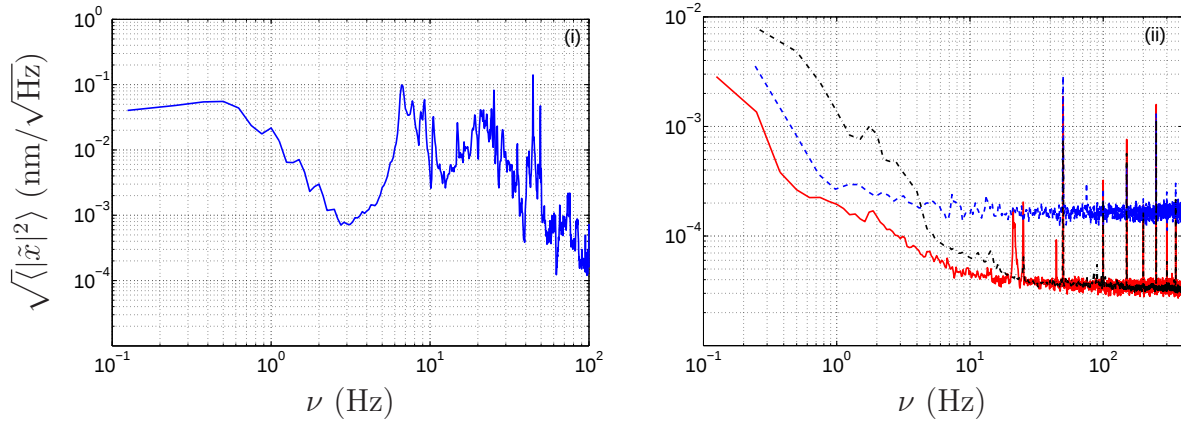


FIG. 2.3 – **Ligne de bruit de l’interféromètre.** (i) : “Performance” de l’interféromètre en l’absence de tout dispositif d’isolation du montage. (ii) : Nous représentons trois spectres obtenus de trois manières différentes. La ligne alternée correspond à une isolation de l’interféromètre réalisée au moyen d’un dispositif commercial d’isolation actif ([Fon05], cf chap. 3). Les deux autres spectres correspondent à une isolation de l’interféromètre réalisée au moyen d’un pendule inversé amorti (ligne continue : suspension du montage réalisée au moyen d’un dispositif de roulement à billes à deux axes, ligne en pointillés : suspension du montage réalisée au moyen d’un fil de torsion).

raide et stable, dont les résonances mécaniques sont élevées par rapport à la gamme de fréquences que nous désirons étudier, qui sera en règle générale de l’ordre de $[0, 500]$ Hz. Le bruit mesuré reflètera le bruit (i) de polarisation du laser, (ii) des photodiodes, (iii) de l’électronique de conditionnement, (iv) des composants optiques ainsi que de leurs supports mécaniques.

En principe, une telle mesure ne doit pas être sensible au bruit environnemental ; néanmoins, l’expérience a montré que ce n’était en règle générale pas le cas (et une bonne partie de mon travail a consisté à tenter de s’affranchir de cette source d’ennuis) : l’expérience est en quelque sorte “victime” des ordres de grandeurs qu’elle prétend sonder.

Il faut donc ajouter à ces différentes sources de bruit le bruit environnemental, qui peut être minimisé dans des conditions de travail optimales ainsi qu’avec des dispositifs d’isolation du montage adaptés (nous reviendrons en détail sur ce point à plusieurs reprises).

La fig. 2.3(i) donne une idée des performances de notre instrument de mesure⁸ : en l’absence de tout dispositif d’isolation du montage (la suspension pneumatique de la table optique est dégonflée), la situation est catastrophique. En revanche, une fois le montage complètement isolé [fig. 2.3(ii), cf § 2.2 pour l’isolation du montage], le bruit de fond se situe aux alentours de 10^{-13} m/ $\sqrt{\text{Hz}}$; seuls subsistent les résonances de la table optique (3-5 Hz verticalement et 21-25 Hz horizontalement) ainsi que le bruit électrique à 50 Hz et ses harmoniques.

Une optimisation minutieuse du positionnement de chaque composant optique, de

⁸Obtenues comme c’est indiqué plus haut dans ce paragraphe.

l'intensité lumineuse [et donc du gain de l'électronique de conditionnement⁹, dont dépend le contraste (2.2)] ainsi que l'utilisation d'une technique de réduction de bruit (cf chap. 3) permettent même d'atteindre une ligne voisine de 5×10^{-14} m/ $\sqrt{\text{Hz}}$ sur la quasi-totalité de la bande de fréquences étudiée.

Devant une telle précision, on est en droit de se demander si une approche classique est bien justifiée, les déplacements mesurés étant inférieurs à la taille d'un atome. Ce serait oublier que le faisceau a une extension latérale importante (de l'ordre de 10^{-4} m) : la mesure représente donc la position moyenne d'une surface composée de l'ordre de 10^{12} atomes. D'ailleurs, si l'on tente de former l'action¹⁰ correspondant à la mesure de la fig. 2.3(ii) en prenant pour masse du miroir $m \sim 0.1\text{-}10$ g, longueur et temps caractéristiques du déplacement de ce dernier $l \sim 10^{-13}$ m et $t^{-1} \sim 100\text{-}1000$ s⁻¹, il apparaît clairement que $S \sim 10^{-28}\text{-}10^{-25}$ J s $\gg \hbar \sim 10^{-34}$ J s. Une approche quantique n'est donc pas nécessaire dans cette étude.

Nous disposons donc d'un outil de mesure pour mesurer des déplacements extrêmement faibles. Voyons maintenant comment nous avons obtenu le spectre qu'indique la fig. 2.3(ii) en isolant le montage.

2.2 Isolation du montage

Comme le montre clairement la fig. 2.3(i), mesurer les fluctuations thermiques d'un système physique (l'objet solidaire du miroir libre) sans que l'ensemble du montage soit pourvu d'un dispositif d'isolation efficace relève du fantasme. En effet, le spectre qu'indique la fig. 2.3(i) devrait être absolument plat. A vue de nez, la situation ne peut guère s'améliorer si l'on interpose un objet libre sur le trajet d'un des deux faisceaux de l'interféromètre ; d'ailleurs, celui-ci amplifie en règle générale de manière non contrôlée le bruit de l'environnement (dans certaines gammes de fréquences seulement).

Afin de réduire l'influence du bruit environnemental sur nos mesures, il a donc été nécessaire de réaliser plusieurs dispositifs d'isolation et d'amortissement du système. En outre, comme nous le détaillerons au chapitre 3, une technique de réduction du bruit a été mise au point dans le but de déterminer en temps réel l'influence du bruit environnemental sur le déplacement mesuré. Outre le confort qu'elle apporte aux mesures, cette technique s'est révélée indispensable dans notre tentative de mettre en évidence une intermittence des fluctuations thermiques du système (cf thèse de L. Buisson, chap. 5 [Bui03]).

S'affranchir du bruit environnemental au sous-sol de l'Ecole n'a pas été une mince affaire. Cette dernière a en effet été le lieu d'un chantier durant plus de la moitié de ma thèse (construction d'un nouveau bâtiment, le LR6, avec parking souterrain). En outre, l'Ecole se situe au voisinage direct d'une zone industrielle, de nombreuses pompes s'ali-

⁹Plus on amplifiera les signaux délivrés par les photodiodes, moins le bruit introduit dans (2.2) sera négligeable. C'est pour cette raison que nous utilisons des photodiodes avalanches, dont le signal de sortie est important et nécessite peu d'amplification.

¹⁰[action] = ML^2T^{-1} .

mentent en permanence dans les nappes phréatiques présentes sur le site, et le métro est à proximité. Enfin, la salle d'expérience se situe précisément en face d'une soufflerie (naturellement mal isolée) qui alimente pas moins de deux bâtiments de l'Ecole en eau chaude, et se trouve être la voisine de la salle d'expérience de J.-F. Pinton et R. Volk (qui s'équipent de casques anti-bruit durant leurs mesures). Ces deux dernières sources de bruit¹¹, outre les perturbations mécaniques et acoustiques qu'elles génèrent, ont pour inconvénient supplémentaire de perturber le réseau électrique et de générer un bruit électrique (50 Hz et ses multiples) non négligeable à l'échelle des mesures que nous voulons réaliser, du fait de leur forte consommation en énergie. Toutes les sources de bruit mentionnées défavorisent largement toute mesure de fluctuation thermique.

Un effort considérable a donc été porté vers la réalisation de dispositifs d'isolation du montage, et il sera probablement nécessaire de raffiner ceux qui ont été mis en place si l'on tient à réaliser des mesures plus robustes vis-à-vis du bruit environnemental, voire faire refaire en béton les cloisons de la salle d'expérience et rendre ces dernières aphoniques (ainsi que celles de la soufflerie).

Un simple coup d'œil sur les ordres de grandeurs qu'indique la fig. 2.3(ii) permet de mieux comprendre le challenge technologique dont il s'agit : à ce niveau de précision, toute mesure devient sensible à la moindre perturbation provenant de l'environnement, en dépit des avantages manifestes de notre dispositif de mesure.

Ces perturbations externes sont essentiellement de trois types : (i) mécaniques, transmises par les supports du montage, (ii) acoustiques, transmises par l'ensemble du montage, (iii) particulières, transmises par les grains de poussière susceptibles de traverser le chemin des faisceaux laser.

Les vibrations mécaniques sont en fait la principale source d'ennuis. Pour les limiter, nous avons réalisé un dispositif d'isolation passif à trois étages, représenté sur la fig. 2.4.

Le premier étage est constitué d'une table optique (avec un plateau en nids d'abeilles et des capteurs magnétiques, assurant la stabilisation du plateau sur une position d'équilibre en évitant tout frottement solide avec ce dernier, Melles Griot Small Table Support System 07 OFA Series Active Isolation) posée sur ses amortisseurs pneumatiques. Ce système d'isolation classique dans les montages optiques assure un filtrage des vibrations dont les fréquences sont supérieures à 3-5 Hz verticalement et 21-25 Hz horizontalement.

Ces fréquences de résonance de la table sont malheureusement assez ennuyeuses pour nos mesures. Aussi, nous avons conçu un deuxième étage d'isolation qui consiste en un pendule, dont la fréquence de résonance est plus basse encore.

Ce pendule (cf fig. 2.4) est réalisé au moyen de deux barres en acier harmonique¹² de longueur, largeur et épaisseur respectives $l = 1$ m, $a = 38$ mm et $b = 4$ mm, disposées "en V" et écartées d'environ 80 cm au niveau de leur encastrement, à l'extrémité desquelles est suspendu, via de petites chaînettes, le montage qui se trouve solidement fixé sur un plateau. Avec une hauteur disponible de $L = 1.4$ m et une masse suspendue

¹¹La vraie source d'ennuis est la soufflerie, qui fonctionne en continu toute la journée.

¹²Encore appelé acier à ressort, de module d'Young $E \simeq 220 \times 10^9$ Pa et de densité $\rho \simeq 7.8 \times 10^3$ kg m⁻³.

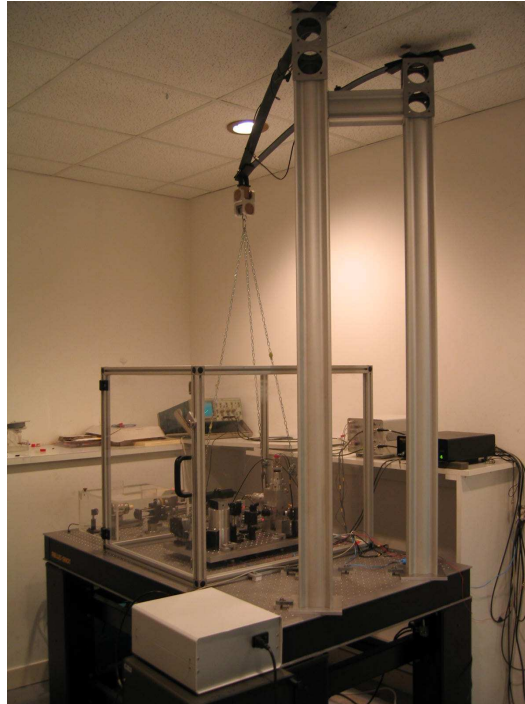
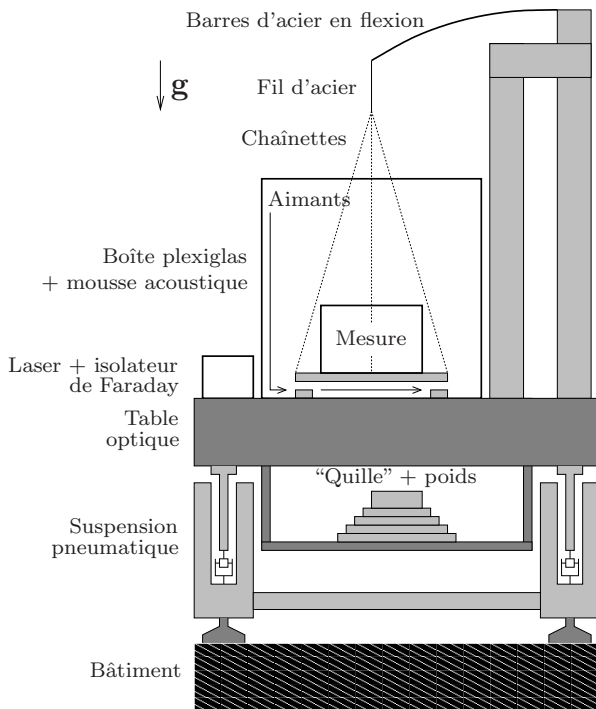


FIG. 2.4 – **Dispositif d'isolation du montage.** *Fig. de gauche* : schéma des différents étages d'isolation du montage (le dessin n'est pas à l'échelle). *Fig. de droite* : photographie du montage (la mousse acoustique est absente). On conçoit facilement que l'ensemble des dispositifs d'isolation porte le barycentre du montage bien au dessus du niveau du plateau de la table optique.

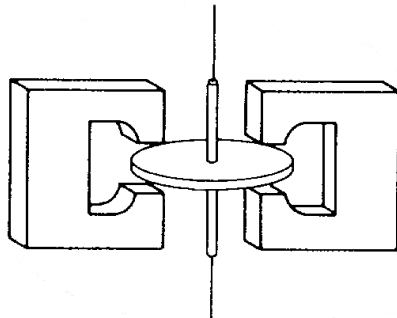


FIG. 2.5 – **Suspension du montage au moyen d'un fil de torsion amorti.** Un disque d'aluminium solidaire du fil de torsion est placé dans les entrefers de deux aimants. Les courants de Foucault induits dans le disque amortissent ainsi les petites oscillations du système suspendu au bout du fil (tiré de [LT82, OR94]).

$m \simeq 15$ kg, on obtient un filtrage des modes horizontaux et verticaux¹³ dès 0.5 Hz et 0.8 Hz, respectivement.

Afin d'atténuer les éventuelles composantes haute fréquence du bruit, nous avons disposé des plots caoutchoutés sur les barres d'acier en flexion ainsi qu'à la base du plateau suspendu aux extrémités des chaînettes.

La jonction entre les barres d'acier et les chaînettes est réalisée au moyen d'un système de roulements à billes à deux axes, sandwiché entre des plaques de caoutchouc, qui assure l'alignement du montage sur le champ de gravitation. Ce système (qui a néanmoins donné d'excellent résultats) a pour inconvénient majeur la rapide détérioration des roulements à billes (auquel cas les spectres de fluctuation se détériorent évidemment), qui est due au fait qu'on les force à travailler sur un point de fonctionnement statique.

Une solution plus performante (et plus durable) consiste à utiliser un fil de torsion¹⁴ encastré dans deux tiges en acier, qui permettent l'accrochage du montage de part et d'autre du fil, comme l'indique la fig. 2.5 (des plots caoutchoutés flexibles solidaires d'une des tiges se vissent sur les barres d'acier et permettent un bon alignement du montage sur le champ de gravitation). C'est d'ailleurs ce type de dispositif qui est utilisé dans les expériences à la Cavendish / Eötvös, où l'on cherche notamment à déterminer la constante de gravitation G [LT82, OR94].

Section et longueur du fil¹⁵, qui ne filtre pas les modes verticaux du bruit, ont été choisies de façon à ce que sa résonance verticale soit repoussée aux environs de la

¹³Les fréquences de résonance horizontale et verticale du système sont données respectivement par $\omega_{0,h} = \sqrt{g/L}$ et $\omega_{0,v} = \sqrt{k/m}$, où $k \simeq 2 \times \frac{Eab^3}{4l^3} = 2 \times 133.76 = 267.52 \text{ N m}^{-1}$ (les deux barres en flexion, de raideur k chacune, sont grosso modo équivalentes à deux barres en parallèle de raideur équivalente $2k$) [Bal01, LL86].

¹⁴Une fois de plus en acier harmonique.

¹⁵Le fil a pour longueur et diamètre respectifs $l = 10$ cm et $\varnothing = 1.5$ mm.

centaine de kHz, afin de ne pas perturber la mesure¹⁶. Enfin, soumis à la charge du montage, ce fil a une fréquence de résonance (de rotation) voisine du dixième de Hz et constitue le troisième étage du dispositif d'isolation.

Dans la mesure où le bruit acoustique s'est avéré de plus en plus préoccupant au fur et à mesure de la progression de ma thèse, nous avons enfermé la quasi-totalité du montage dans une boîte en plexiglas reposant sur le plateau de la table optique, et dont les faces intérieures sont tapissées de mousse acoustique afin d'atténuer toute influence du bruit acoustique¹⁷. En outre, ce dispositif évite que le plateau sur lequel repose l'interféromètre ne "prenne directement des coups", du fait d'une onde de pression par exemple. Nous avons aussi calfeutré de mousse acoustique les chambranles des portes de la salle d'expérience (cela apporte une amélioration notable).

Pour atteindre la ligne de bruit représentée sur la fig. 2.3(ii), il a fallu disposer une boîte supplémentaire en plexiglas tapissée de mousse acoustique sur le plateau solidaire de l'interféromètre, de façon à atténuer davantage le bruit acoustique et à protéger le montage des particules de poussière susceptibles de traverser les faisceaux laser.

L'ensemble des dispositifs cités porte le barycentre du montage bien au dessus du niveau du plateau de la table optique. Aussi, nous avons muni ce dernier d'un plateau qui lui est rigidement lié et sur lequel sont disposés une cinquantaine de kg (cf fig. 2.4). Cette "quille" a pour effet de diminuer l'amplitude des petites oscillations du plateau solidaire de l'interféromètre autour de sa position d'équilibre lorsque l'ensemble du montage est sollicité par une perturbation extérieure.

La dernière étape consiste à amortir les petites oscillations du plateau solidaire de l'interféromètre autour de sa position d'équilibre. Quatre aimants¹⁸ sont disposés à cet effet entre le plateau de la table optique, dont il sont solidaires, et le plateau sur lequel repose le système de mesure, de façon à ce que les courants de Foucault (cf Annexe A) induits dans le métal de ce dernier dissipent de l'énergie et amortissent ainsi le système (cf fig. 2.4). La distance entre la face supérieure des aimants et la face inférieure du plateau sur lequel repose l'interféromètre est toujours $\lesssim 5$ mm, de façon à ce que les courants de Foucaults amortissent assez rapidement les petites oscillations du montage.

Une amélioration possible de ce dispositif d'amortissement est représentée sur la fig. 2.5. Il s'agit de disposer sur le chemin du fil de torsion un disque d'aluminium et de placer ce dernier dans les entrefers de deux aimants, de façon à y induire des courants de Foucaults et d'amortir davantage les petites oscillations du système suspendu au bout du fil.

Signalons enfin qu'un dispositif d'isolation de type "plateau magnétique" a aussi été réalisé (d'après [PF02]) et testé. Ce dispositif est schématisé sur la fig. 2.6 : il s'agit d'un plateau mobile, solidaire du dispositif de mesure, sur lequel sont fixés quatre aimants

¹⁶Les fréquences de résonances longitudinales de cet objet, considéré comme étant encastré à ses extrémités, valent $\omega_n = \frac{n\pi}{l} \sqrt{E/\rho}$, soit 266 kHz pour la plus basse d'entre elles [LL86].

¹⁷En l'absence de mousse acoustique, nous avons naturellement des modes $\omega_n \sim 1/L$, où L désigne la dimension caractéristique de la boîte.

¹⁸En Néodyme-Fer-Bore, de champ magnétique ~ 1000 Gauss à une distance d'environ 1 mm.

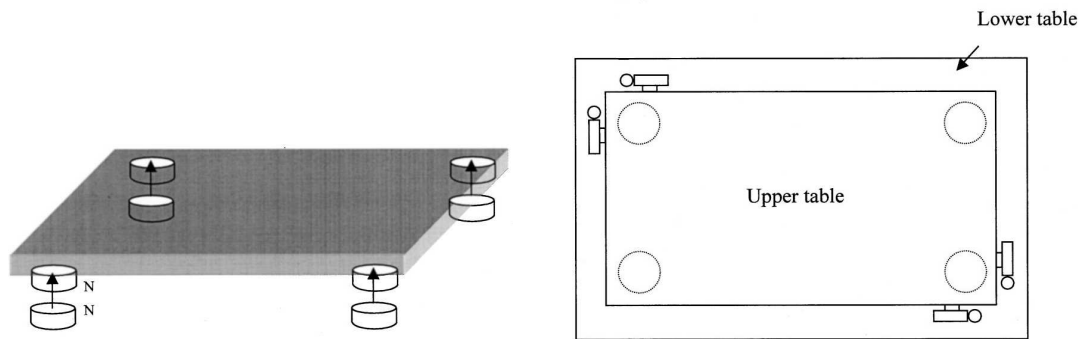


FIG. 2.6 – **Plateau magnétique.** *Fig. de gauche* : quatre paires d’aimants en répulsion font léviter un plateau libre sur lequel repose le dispositif de mesure. *Fig. de droite* : quatre ergots bloquent le mouvement libre du plateau dans le plan horizontal. Ces derniers peuvent être remplacés par des paires supplémentaires d’aimants en répulsion, ou par des tiges rectifiées sur lesquelles vient s’ajuster le plateau (voir le texte, tiré de [PF02]).

couplés de manière répulsive à quatre autres aimants, solidaires d’un autre plateau fixe (dans notre cas, le plateau de la table optique), les aimants se faisant face deux à deux. Malheureusement, ce dispositif s’est révélée fort instable, et ce même si l’on augmente le nombre d’aimants qui se font face et si l’on dispose des paires d’aimants en répulsion supplémentaires le long du contour du plateau mobile, afin de bloquer l’instabilité horizontale de ce dernier.

Nous avons tenté d’améliorer ce dispositif en bloquant le mouvement horizontal du plateau libre au moyen de tiges rectifiées sur lesquelles vient s’ajuster ce dernier (des trous sont alors pratiqués à chacun de ses coins), tout en conservant les paires d’aimants dans la direction verticale. Des roulements à billes assurent le mouvement libre du plateau dans la direction verticale. Une fois encore, ce dispositif fait les frais des roulements à billes, dont on sent cette fois-ci la rugosité.

Une alternative consiste à remplacer ces derniers par des joints toroïdaux, de façon à ce que les petites oscillations du plateau autour de sa position d’équilibre fassent jouer l’élasticité du caoutchouc. En pratique, les performances de ce dispositif sont bien en dessous de celles de notre pendule mécanique : manifestement, les frottements ainsi que le stickslip sont loin d’être négligeables (du moins au niveau des déplacements que nous désirons mesurer, soit $\sim 10^{-13}$ - 10^{-12} m).

Une ultime tentative de type “nautique”¹⁹, encore infructueuse et que nous ne détaillerons pas, a consisté à placer le dispositif de mesure sur un plateau libre muni d’une “quille”, en flottage à la surface d’un liquide.

Pour conclure, l’ensemble des dispositifs d’isolation retenus fonctionne de manière optimale quand la connectique de l’interféromètre²⁰ et du système sur lequel on désire

¹⁹Que je dois à L. Bellon, et qui nous a tous bien fait rire.

²⁰C’est-à-dire les câbles qui connectent les photodiodes de l’interféromètre à son électronique de mesure.

réaliser une mesure²¹ ne contraint pas la position d'équilibre du plateau sur lequel repose l'ensemble du système. Tout câble partant du plateau solidaire de l'interféromètre, couplant ce dernier avec la table optique, doit donc être soigneusement positionné de façon à ce que la position d'équilibre dudit plateau soit la même avec ou sans connectique. Il en va naturellement de même pour la fibre optique.

Il est remarquable d'observer que les performances de notre dispositif d'isolation, essentiellement passif, sont supérieures à celles d'un dispositif d'isolation actif commercial, de coût fort élevé en général (cf fig. 2.3)(ii). Celles-ci peuvent être poussées encore plus loin (à moindres frais) si l'on équipe le montage d'un dispositif de réduction du bruit, qui mesure localement et en temps réel le bruit environnemental transmis au système (cf chap. 3).

Nous disposons donc d'un outil de mesure opérationnel pour mesurer les fluctuations thermiques de petits oscillateurs mécaniques à l'équilibre.

2.3 Un oscillateur macroscopique sensible à $k_B T$

Nous avons vu au paragraphe précédent que nous disposons d'un système de détection fiable, sensible et correctement isolé du bruit environnemental (nous remettons l'exposition d'une technique de réduction du bruit, qui s'est avérée nécessaire, au chapitre 3). Il nous faut maintenant un système physique (l'objet solidaire du miroir libre) suffisamment bien contrôlé, dont les spectres de fluctuation à l'équilibre sont en plein accord avec le théorème fluctuation-dissipation (abrégé TFD).

Les objets dont nous allons étudier les fluctuations thermiques sont de “petits” oscillateurs mécaniques macroscopiques. L'étude expérimentale de leurs fluctuations requiert les points suivants :

- (i) modéliser simplement la dynamique de ces oscillateurs afin d'avoir une expression analytique de leurs spectres de fluctuation à l'équilibre ainsi que de leur réponse à une sollicitation externe, que l'on puisse comparer aux mesures (§ 2.3.1),
- (ii) optimiser le jeu de paramètres qui caractérise ces oscillateurs, afin de favoriser au maximum la mesure de leurs fluctuations thermiques à l'équilibre (§ 2.3.2),
- (iii) forcer ces oscillateurs afin de mesurer leur réponse (§§ 2.3.3, 2.3.4 et 2.3.5),
- (iv) calibrer la force ainsi appliquée au système, afin de tenter une vérification du TFD (§ 2.3.6).

Nous ferons un certain nombre d'hypothèses, comme par exemple la linéarité de l'équation du mouvement du système, que justifiera a posteriori l'expérience.

2.3.1 Fluctuations et réponse d'un oscillateur

Les objets dont nous allons étudier les fluctuations thermiques à l'équilibre sont de “petits” oscillateurs mécaniques macroscopiques : la fig. 2.7 en donne une idée très

²¹Comme on le verra aux §§ 2.3.3 et 2.3.4, il s'agit des câbles qui permettent d'alimenter l'oscillateur en courant ou en tension afin de lui appliquer une force.

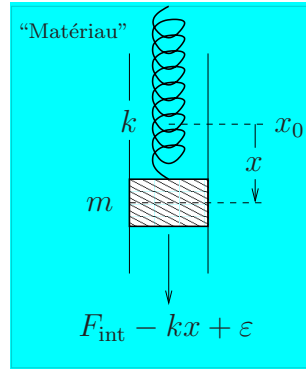


FIG. 2.7 – **Fluctuations d’un oscillateur à l’équilibre.** Ce schéma donne une idée très générale des systèmes étudiés : il s’agit d’oscillateurs à un degré de liberté dont le centre de masse fluctue autour de sa position d’équilibre moyenne x_0 , sous l’effet d’une force aléatoire $\varepsilon(t)$. $F_{\text{int}}(t)$ désigne la force instantanée due au milieu environnant, et $-kx(t)$ la force de rappel instantanée de l’oscillateur (loi de Hooke).

générale. Plus concrètement, il s’agira d’oscillateurs en flexion ou en torsion, amortis par la viscoélasticité du matériau constituant l’oscillateur et / ou la viscosité d’un fluide environnant, comme l’indiquent plus loin les figs. 2.9 et 2.10.

Sous l’effet des fluctuations thermiques, que nous modélisons par une force aléatoire $\varepsilon(t)$, le centre de masse de l’oscillateur fluctue autour de sa position d’équilibre moyenne x_0 ; nous notons $x(t)$ ces petits écarts aléatoires à x_0 .

Nous désignons par $F_{\text{int}}(t)$ la force instantanée due au milieu environnant : cette dernière traduit la réponse du milieu environnant aux petits déplacements $x(t)$ de l’oscillateur, ce dernier subissant par ailleurs la traditionnelle force de rappel $-kx(t)$ (loi de Hooke). Intrinsèquement, l’oscillateur est donc assimilé à un système élastique linéaire.

L’équation des petits mouvements de $x(t)$ autour de la position d’équilibre moyenne x_0 s’écrit dans le référentiel d’inertie du système

$$m\ddot{x}(t) + kx(t) - F_{\text{int}}[x(t)] = \varepsilon(t). \quad (2.6)$$

Naturellement, dans le cas d’un oscillateur en torsion, nous écrirons l’équation des petits mouvements angulaires de $\theta(t)$ autour de la position d’équilibre moyenne θ_0

$$I\ddot{\theta}(t) + C\theta(t) - M_{\text{int}}[\theta(t)] = \xi(t), \quad (2.7)$$

où I , C , M_{int} et $\xi(t)$ désignent respectivement le moment d’inertie, le coefficient de torsion, le moment de force ainsi que le bruit.

Les équations (2.6) et (2.7) étant strictement identiques, nous conserverons la forme (2.6) où x désignera indifféremment une déflexion ζ ou un angle θ , m une masse ou un moment d’inertie, k une constante de rappel ou une constante de torsion, F_{int} une force ou un moment de force, et $\varepsilon(t)$ une force ou un moment de force fluctuant au hasard.

Typiquement, dans le cas où l'oscillateur est immergé dans un fluide, la force F_{int} se moyenne aux temps longs à la force de frottement visqueux usuelle $-\eta\dot{x}$, où η désigne le coefficient de viscosité du fluide²².

Ceci étant, la raideur d'un oscillateur viscoélastique²³ immergé dans un fluide, intégrant les effets de F_{int} , s'écrit fréquemment²⁴

$$\hat{k} = k' - i(k'' \text{sign } \omega + \eta\omega), \quad (2.8)$$

où k' et k'' désignent respectivement les raideurs purement élastique et purement dissipative de l'oscillateur (naturellement, on posera $\eta = 0$ si ce dernier n'est pas immergé). Dans ce cas, l'équation (2.6) des petits mouvements de $x(t)$ autour de la position d'équilibre moyenne x_0 s'écrit

$$m\ddot{x}(t) + \int K(t-t') \dot{x}(t') dt' + k'x(t) = \varepsilon(t), \quad (2.9)$$

où K désigne le “noyau mémoire” du système.

Dans le cas d'un oscillateur purement élastique amorti par la viscosité η d'un fluide, nous avons simplement $K(t) = \eta\delta(t)$. Dans le cas d'un oscillateur viscoélastique, l'expression du noyau $K(t)$ se complique singulièrement (mais ne pose aucune difficulté dans le domaine fréquentiel).

La forme (2.9) décrira bien l'ensemble des configurations expérimentales qui seront envisagées par la suite.

Expérimentalement, nous mesurerons donc les petits déplacements aléatoires $x(t)$ de l'oscillateur autour de sa position d'équilibre moyenne x_0 . Afin de déterminer les propriétés dynamiques du système et d'obtenir une expression analytique des petits déplacements $x(t)$ à l'équilibre, notamment de leur densité spectrale $\langle |\hat{x}(\omega)|^2 \rangle$, il est nécessaire d'introduire la notion de réponse du système à une sollicitation extérieure.

Notion de réponse

Afin de déterminer les propriétés dynamiques du système, on utilise en pratique le procédé représenté sur la fig. 2.8(i).

Supposons que l'oscillateur est sollicité jusqu'à l'instant $t = 0$ par une force extérieure constante $F_{\text{ext}}(t) \neq 0$, telle que le déplacement $x(t) = \Phi[F_{\text{ext}}(t)]$ fluctue autour de sa position d'équilibre moyenne x'_0 . Si l'on annule la force $F_{\text{ext}}(t)$ aux instants ultérieurs, $x(t)$ relaxera en règle générale vers sa position d'équilibre moyenne x_0 de manière exponentielle (avec éventuellement des oscillations amorties), et en un laps de temps que l'on identifiera grosso modo au temps de relaxation du système τ_{relax} .

²²Ce dernier est relié au coefficient cinématique de viscosité $\nu = \eta/\rho$, où ρ désigne la densité du fluide ($[\eta] = ML^{-1}T^{-1} = [\text{pression}] \times T$ tandis que $[\nu] = L^2T^{-1}$).

²³Au sujet de la viscoélasticité, voir les références [Fer80, BAH87, BAH87, MRW91].

²⁴La transformation de Fourier est définie par $\hat{f}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{i\omega t} dt$ et $\tilde{f}(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{i2\pi\nu t} dt$, où ν désigne la fréquence et $\omega = 2\pi\nu$ la pulsation (ou fréquence angulaire), ce que nous noterons aussi $f \xrightarrow{\mathcal{F}} \hat{f}$ ou $f \xrightarrow{\mathcal{F}} \tilde{f}$.

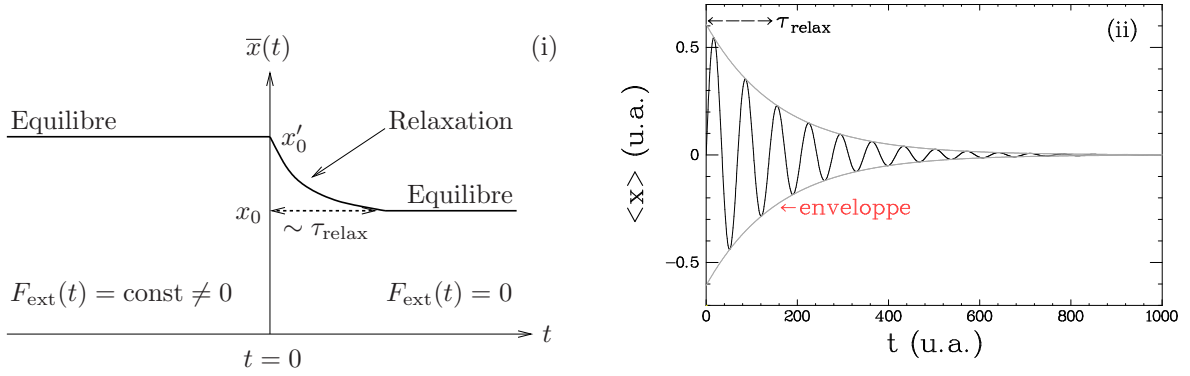


FIG. 2.8 – **Relaxation d'un oscillateur.** (i) : Sous l'effet d'une force $F_{\text{ext}} = \text{const} \neq 0$ aux instants $t < 0$, le déplacement x fluctue autour de sa position d'équilibre moyenne x'_0 . Si l'on annule F_{ext} aux instants ultérieurs, le système relaxe, via un régime transitoire, vers sa position d'équilibre moyenne x_0 , en un laps de temps que l'on identifie au temps de relaxation du système (les fluctuations de x ne sont pas représentées). (ii) : Relaxation de la solution $\bar{x}$ de (2.9) dans le cas purement visqueux ($\gamma < \omega_0$).

Par exemple, dans le cas d'un oscillateur harmonique (non viscoélastique) immergé dans un fluide faiblement visqueux, la solution moyenne de (2.9) s'écrit $\bar{x}(t) = (\bar{x}_0 \cos(at) + a^{-1}(\gamma\bar{x}_0 + \dot{\bar{x}}_0) \sin(at)) e^{-\gamma t}$ aux instants $t > 0$, où $a = \sqrt{\omega_0^2 - \gamma^2}$ et $\gamma = \tau_{\text{relax}}^{-1} = \eta/2m$, $\omega_0 = \sqrt{k/m}$ désignant la fréquence de résonance de l'oscillateur libre à vide [$\bar{x}_0 = \bar{x}(0)$ et $\dot{\bar{x}}_0 = \dot{\bar{x}}(0)$].

En pratique, on détermine le temps de relaxation τ_{relax} de l'oscillateur en mesurant la largeur de ligne²⁵ $\Delta\nu_0 = 2/\tau_{\text{relax}}$ du spectre de fluctuation $\sqrt{\langle |\tilde{x}(\nu)|^2 \rangle}$. Pour la plupart de nos expériences, on pourra considérer que l'oscillateur atteint un état d'équilibre dès $\sim 2\tau_{\text{relax}}$ [cf fig. 2.8(ii)].

Il est possible de montrer qu'on peut écrire la relation entre l'excitation $F_{\text{ext}}(t)$ et la réponse $x(t)$ de façon tout à fait générale²⁶

$$\bar{x}(t) = \int \chi(t, t') F_{\text{ext}}(t') dt' + \int \psi(t, t', t'') F_{\text{ext}}(t') F_{\text{ext}}(t'') dt' dt'' + \dots \quad (2.10)$$

Dans le cas où l'on ne retient que le terme linéaire en F_{ext} dans le développement (2.10), si ce dernier est non nul et dans le cas où les autres sont nuls ou négligeables, la réponse du système est linéaire en F_{ext} . A la limite où l'excitation tend vers zéro, la réponse χ est donc une propriété intrinsèque du système (ne dépendant pas de F_{ext}), caractérisant les propriétés dynamiques de ce dernier.

Si le système est stationnaire, comme c'est le cas des systèmes isolés et / ou à l'équilibre, c'est-à-dire si $\chi(t, t') = \chi(t - t')$, la relation (2.10) entre réponse et excitation se met sous la forme d'un produit de convolution²⁷

$$\bar{x}(t) = (\chi * F_{\text{ext}})(t) \iff \hat{\bar{x}}(\omega) = \hat{\chi}(\omega) \hat{F}_{\text{ext}}(\omega). \quad (2.11)$$

²⁵Cette dernière s'obtient en mesurant les fréquences ν et $\nu + \Delta\nu_0$ correspondant à une amplitude du spectre de fluctuation $\sqrt{\langle |\tilde{x}(\nu_0)|^2 \rangle / 2}$. L'acuité de la résonance de l'oscillateur est parfois caractérisée par le facteur de qualité $Q = m\omega_0/\eta = \omega_0/2\gamma = \omega_0\tau_{\text{relax}}/2$ [Pér61, DBF⁺89].

²⁶On peut la voir comme un développement de Taylor de l'application Φ autour de $F_{\text{ext}} = 0$.

²⁷Le produit de convolution est défini par $(f * g)(t) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t') g(t - t') dt'$.

La forme fréquentielle (2.11) indique clairement qu'il est possible de mesurer la réponse $\hat{\chi}$ du système en appliquant un bruit blanc $\hat{F}_{\text{ext}}$ à l'oscillateur²⁸, auquel cas le déplacement mesuré $\hat{x}$ est directement proportionnel à la réponse (nous verrons plus loin comment cela peut être réalisé expérimentalement).

Enfin, il est possible d'obtenir l'expression analytique des fluctuations de x à l'équilibre en invoquant le théorème fluctuation-dissipation (abrégé TFD [Cal85, LL94, dGM84]), qui relie la densité spectrale des fluctuations de x à l'équilibre $\langle |\hat{x}|^2 \rangle$ à la réponse du système selon

$$\langle |\hat{x}|^2 \rangle = \frac{2k_B T}{\omega} \text{Im } \hat{\chi}, \quad (2.12)$$

où k_B désigne la constante de Boltzmann et T la température du système (qui, par ailleurs, est égale à celle du bain environnant). Expérimentalement, nous ne nous intéressons qu'aux fréquences positives ; dans ce cas²⁹

$$\langle |\hat{x}|^2 \rangle = \frac{4k_B T}{\omega} \text{Im } \hat{\chi} \quad \text{pour } \omega > 0. \quad (2.13)$$

Comme nous l'avons mentionné en début de paragraphe, l'ensemble des configurations expérimentales étudiées sera bien décrit fréquentiellement par une raideur complexe $\hat{k} = k' - i(k'' + \eta\omega)$ [cf relation (2.8)], où k' , k'' et η désignent respectivement les raideurs purement élastique et purement dissipative de l'oscillateur ainsi que le coefficient de viscosité du fluide (si l'oscillateur est immergé). En appliquant une force F_{ext} à l'oscillateur, la relation (2.9) s'écrit donc fréquentiellement d'une force appliquée extérieure F_{ext}

$$[-m\omega^2 + k' - i(k'' + \eta\omega)]\hat{x} = \hat{F}_{\text{ext}}. \quad (2.14)$$

Dans ce cas, la réponse du système a pour expression

$$\hat{\chi} = \frac{1}{-m\omega^2 + k' - i(k'' + \eta\omega)}, \quad (2.15)$$

et le spectre des fluctuations de x à l'équilibre s'écrit

$$\langle |\hat{x}|^2 \rangle = \frac{4k_B T}{\omega} \frac{k'' + \eta\omega}{(-m\omega^2 + k')^2 + (k'' + \eta\omega)^2}, \quad (2.16)$$

où $\omega_0 = \sqrt{k'/m}$ désigne la fréquence de résonance de l'oscillateur libre à vide (i.e. sans fluide environnant ni force appliquée).

Pour caractériser la dissipation intrinsèque de l'oscillateur, on introduit le rapport sans dimension $\gamma = k''/k'$. Ce dernier est en règle générale constant dans la gamme de fréquences étudiée ($[0, 300]$ Hz), de l'ordre de 5×10^{-3} pour du laiton et $\sim 10^{-2}$ pour du polyméthylmethacrylate (abrégé PMMA³⁰) [MRW91].

²⁸C'est-à-dire, grosso modo, pour F_{ext} tel que chacune de ses composantes de Fourier soient également probables avec la même amplitude.

²⁹Il suffit de remarquer que l'énergie du signal x , $E_x = \int_{-\infty}^{\infty} S_x \frac{d\omega}{2\pi}$ où $S_x = \langle |\hat{x}|^2 \rangle$ désigne la densité spectrale de x , est un invariant du système. Dans le cas où x est réel, S_x est paire et $E_x = \int_0^{\infty} 2S_x \frac{d\omega}{2\pi}$; on obtient (2.13) en définissant la densité spectrale $S'_x = 2S_x$ pour $\omega > 0$.

³⁰PMMA : polycarbonate utilisé comme substrat de certains CD et DVD.

Le coefficient de viscosité η du fluide, quant à lui, est en règle générale constant dans la gamme de fréquences étudiée (dans le cas de l'eau, par exemple), à l'exception de certaines huiles (viscoélastiques), pour lesquelles nous auront $\eta \sim \eta_0 + \omega\eta_1$ (dans la gamme de fréquences étudiée).

Un bon indicateur du comportement du système est donné par la partie basse fréquence $\omega \ll \omega_0$ du spectre (2.16). Dans le cas d'un oscillateur viscoélastique non immergé, nous avons

$$\langle |\hat{x}|^2 \rangle = \frac{4k_B T}{\omega} \frac{\gamma k'}{m^2 \omega_0^4 \left[(1 - \omega^2/\omega_0^2)^2 + \gamma^2 \right]} \sim \frac{4k_B T}{\omega} \frac{\gamma k'}{m^2 \omega_0^4} \sim \frac{1}{\omega}. \quad (2.17)$$

Si l'oscillateur est immergé, il faut distinguer deux cas : soit le fluide est suffisamment visqueux (dans la gamme de fréquences étudiée) pour que l'on ait $\eta\omega \gg k'' \simeq 0$, auquel cas

$$\langle |\hat{x}|^2 \rangle = \frac{4k_B T}{\omega} \frac{\eta\omega}{m^2 \omega_0^4 \left[(1 - \omega^2/\omega_0^2)^2 + (\eta\omega/m\omega_0^2)^2 \right]} \sim \frac{4k_B T \eta}{m^2 \omega_0^4} = \text{const}, \quad (2.18)$$

soit le fluide est peu visqueux, auquel cas on ne peut pas négliger k'' par rapport à $\eta\omega$; dans ce cas

$$\langle |\hat{x}|^2 \rangle = \frac{4k_B T}{\omega} \frac{\gamma k' + \eta\omega}{m^2 \omega_0^4 \left[(1 - \omega^2/\omega_0^2)^2 + (\gamma + \eta\omega/m\omega_0^2)^2 \right]} \sim \frac{4k_B T}{\omega} \frac{\gamma k' + \eta\omega}{m^2 \omega_0^4}, \quad (2.19)$$

Les cas purement viscoélastique (2.17) et purement visqueux (2.18) peuvent évidemment être obtenus moyennant les passages à la limite $\eta = 0$ et $\gamma = 0$.

Notion de rapport signal-sur-bruit

Jusqu'à maintenant, seule la question du déplacement x sous l'effet des fluctuations thermiques et / ou d'une force appliquée a été levée. Il est pourtant clair qu'en pratique le déplacement x peut fluctuer, certes sous l'effet des fluctuations thermiques, mais aussi sous l'effet d'un bruit extérieur.

Outre les désagréments évidents que ce bruit engendrera s'il est de grande amplitude (à l'échelle de nos mesures !), ce dernier aura en règle générale pour effet de perturber aléatoirement l'oscillateur, de sorte que le déplacement mesuré X s'écrira

$$X(t) = x(t) + x_{\text{acc}}(t), \quad (2.20)$$

où x_{acc} désigne le déplacement induit par le bruit environnemental.

Nous allons montrer qu'il est possible d'optimiser les paramètres du système, c'est-à-dire la fréquence de résonance ω_0 , la masse m , la raideur k ainsi que le coefficient de viscosité du fluide η , de façon à minimiser la contribution relative de x_{acc} dans les spectres de fluctuation de l'oscillateur.

A cette fin, il est utile d'introduire le rapport signal-sur-bruit du système

$$\Lambda = \frac{\langle |\hat{x}|^2 \rangle}{\langle |\hat{x}_{\text{acc}}|^2 \rangle}. \quad (2.21)$$

Le déplacement x_{acc} induit par le bruit environnemental peut se calculer en considérant que le support de l'oscillateur est soumis à une force extérieure $F_{\text{ext}} = ma_{\text{ext}}$, à laquelle le système répond linéairement. Dans ce cas, la relation (2.15) donne

$$\hat{x}_{\text{acc}} = \frac{\hat{a}_{\text{ext}}}{\omega_0^2 - \omega^2 - i(\gamma k'/m + \eta\omega/m)}, \quad (2.22)$$

soit $\hat{x}_{\text{acc}} \sim \hat{a}_{\text{ext}}/\omega_0^2$ pour $\omega \ll \omega_0$, de sorte qu'à basse fréquence $|\hat{x}_{\text{acc}}|^2 \sim |\hat{a}_{\text{ext}}|^2/\omega_0^4$.

En formant le rapport (2.21), nous trouvons un rapport signal-sur-bruit qui vaut, dans le cas d'un oscillateur viscoélastique immergé [cf (2.19)]

$$\Lambda \sim \frac{4k_B T}{\omega} \frac{\gamma k' + \eta\omega}{m^2 \langle |\hat{a}_{\text{ext}}|^2 \rangle}. \quad (2.23)$$

(Les cas purement viscoélastique et purement visqueux s'obtiennent en posant respectivement $\eta = 0$ et $\gamma = 0$.)

Nous verrons au § 2.3.2 la dépendance précise de Λ vis-à-vis des paramètres géométriques de l'oscillateur, dont sont notamment tributaires sa fréquence de résonance ω_0 , sa raideur k' et sa masse m . Nous pouvons néanmoins remarquer que

- (i) Λ varie en raison inverse de la masse m de l'oscillateur : il faudra donc minimiser au maximum cette dernière,
- (ii) Λ est proportionnel à la “viscosité” du système (i.e. γ et / ou η) : plus le système sera dissipatif, meilleur sera le rapport signal-sur-bruit,
- (iii) $\Lambda \sim 1/\omega$ toutes les fois que la raideur k'' ne peut être négligée par rapport à $\eta\omega$, c'est-à-dire toutes les fois que le système exhibe un comportement viscoélastique : plus l'oscillateur sera dissipatif, meilleur sera le rapport signal-sur-bruit.

2.3.2 Mesure de fluctuations : rapport signal-sur-bruit

Comme nous l'avons mentionné au paragraphe précédent, les oscillateurs étudiés sont de deux types :

- (i) Des oscillateurs en flexion, comme l'indique la fig. 2.9. Ces derniers sont constitués d'un levier encastré à une de ses extrémités sur un support fixe, l'extrémité libre se déplaçant sous l'effet des fluctuations thermiques du système ou d'une force appliquée. Un miroir est collé sur l'extrémité libre de façon à détecter le déplacement x , qui est dans ce cas la déflexion ζ .
- (ii) Des oscillateurs en torsion, comme l'indique la fig. 2.10. Ces derniers sont constitués d'un fil de torsion encastré à chacune de ses extrémités sur un support fixe, au milieu duquel est collé un miroir, libre dans son mouvement de rotation (sous l'effet des fluctuations thermiques du système ou d'une force appliquée), de façon à détecter le déplacement x , qui est dans ce cas l'angle θ .

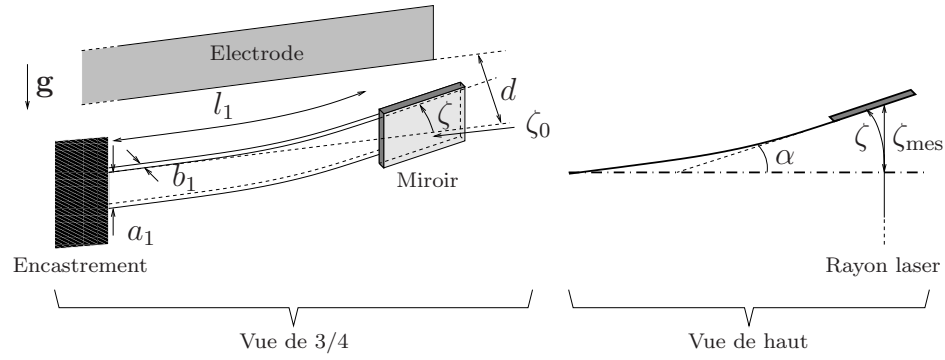


FIG. 2.9 – **Oscillateur en flexion.** Du fait de la petitesse de l'angle α , la déflexion mesurée ζ_{mes} ne diffère de ζ que par des infiniment petits d'ordres supérieurs. Les dimensions du miroir a_2 , b_2 et l_2 , non représentées, sont définies à l'identique de a_1 , b_1 et l_1 (le dessin n'est pas à l'échelle).

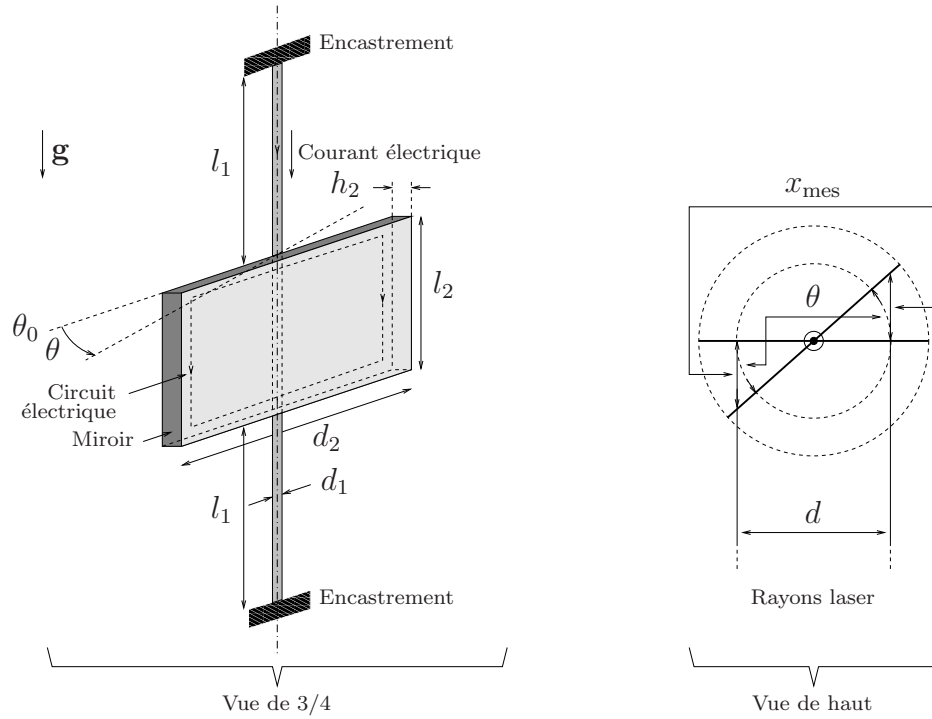


FIG. 2.10 – **Oscillateur en torsion.** Du fait de la petitesse de l'angle θ , le déplacement mesuré x_{mes} ne diffère de $d\theta/2$ que par des infiniment petits d'ordres supérieurs. Le fil de torsion est un parallélépipède d'épaisseur h_1 (non représentée) tel que $h_1 \ll d_1, l_1$. ($d = 4 \text{ mm}$; le dessin n'est pas à l'échelle).

Comme l'indiquent les figs. 2.9 et 2.10, la mesure des déplacements ζ (déflexion du miroir) et θ (rotation du miroir) s'effectue avec des faisceaux laser immobiles et écartés de $d = 4$ mm, le support de l'oscillateur et l'interféromètre étant solidaires du même plateau (cf fig. 2.2). Du fait de la petitesse des déplacements mesurés (approximation des petits angles), qui correspondent aux fluctuations thermiques du système à l'équilibre ($\sim 10^{-13}$ - 10^{-12} m, cf fig. 2.3), ζ_{mes} et x_{mes} ne diffèrent de ζ et $d\theta/2$ que par des infiniment petits d'ordres supérieurs, et l'on aura $\zeta \simeq \zeta_{\text{mes}}$ et $\theta \simeq 2x_{\text{mes}}/d$ en excellente approximation.

Avant de donner la dépendance précise du rapport signal-sur-bruit vis-à-vis des paramètres géométriques de l'oscillateur, signalons que le choix de la colle permettant de fixer le miroir est crucial pour nos mesures.

Une mesure dans l'air ne pose a priori aucun problème particulier, et une Araldite standard suffit pour assurer le collage du miroir. Néanmoins, comme nous l'avons vu au paragraphe précédent [cf (2.23)], la mesure des fluctuations thermiques du système est grandement favorisée par l'immersion de ce dernier dans un fluide. Dans ce cas, le choix de la colle est déterminant.

Par exemple, si l'on choisit d'immerger l'oscillateur dans de l'eau, seules la Stycast (céramique) ou une Araldite sophistiquée³¹ (adhésif époxy bicomposant) résistant à tout type d'attaque chimique, semblent convenir.

En réalité, l'expérience a montré, du moins au niveau de la sensibilité de nos mesures, que la Stycast se ramollissait avec le temps, la fréquence de résonance de l'oscillateur ω_0 évoluant lentement sur un temps caractéristique de l'ordre de la semaine. L'araldite sophistiquée, quant à elle, résiste à tout type de liquide mais durcit de manière étonnamment intermittente durant plusieurs jours voire plusieurs semaines, rendant toute mesure de fluctuation strictement impossible. (Noter qu'il est impossible d'utiliser une Araldite standard, qui se détériore rapidement en quelques heures sous l'action de l'eau.) La situation est sensiblement identique si l'on immerge l'oscillateur dans de l'huile.

Nous avons donc porté notre choix sur la Stycast pour une immersion dans de l'eau et sur une Araldite standard, ne résistant que temporairement à l'action de l'huile, pour une immersion dans de l'huile. Ce dernier choix "naïf" a donné contre toute attente les meilleurs spectres de fluctuation, fort probablement en raison de la relative "mollesse" de la colle, qui confère au système une plus grande dissipation.

Ceci étant, la détection du déplacement x peut s'opérer de deux façons. La première consiste à diriger un des rayons laser sur l'extrémité du miroir de l'oscillateur, et le second sur un miroir fixe (qui sert de référence), placé au voisinage immédiat de l'oscillateur³². Les supports de l'oscillateur et du miroir fixe sont soigneusement sélectionnés de façon à ce que leurs fréquences de résonance soient élevées par rapport celle de l'oscillateur (il faut des supports raides et stables, dont les résonances mécaniques ne perturbent pas la mesure dans la gamme de fréquences étudiée).

³¹Nous avons porté notre choix sur l'Araldite 2014 AW139/XB5323, qui présente une excellente tenue à toute attaque chimique et à la température.

³²Il serait plus correct de dire que c'est l'oscillateur et le miroir fixe qu'on dispose sur le trajet des faisceaux laser ; rappelons que les faisceaux laser sont écartés de 4 mm.

La seconde consiste à diriger les deux rayons laser sur le miroir de l'oscillateur ; dans ce cas, il est indispensable que ce dernier se caractérise par une excellente planéité, sans quoi les rayons réfléchis par l'oscillateur ne peuvent revenir sur leur chemin.

L'expérience a donné un net avantage à cette dernière solution. En effet, dans le cas de la première alternative, le déplacement relatif des supports de l'oscillateur et du miroir fixe est clairement visible sur les spectres, malgré la qualité des supports. Nous avons donc opté pour la seconde méthode, qui pénalise néanmoins la mesure des fluctuations de x , car il faut notablement augmenter les dimensions du miroir (au moins d'un facteur deux en général) afin que ce dernier puisse réfléchir les deux faisceaux. La masse de l'oscillateur étant essentiellement dominée par celle du miroir, on détériore donc le rapport signal-sur-bruit du système (2.23), qui varie en raison inverse de la masse de l'oscillateur.

Voyons maintenant la dépendance précise du rapport signal-sur-bruit Λ vis-à-vis des paramètres géométriques de l'oscillateur, dont sont notamment tributaires sa fréquence de résonance ω_0 , sa raideur k' et sa masse m .

Dans le cas de la flexion (cf fig. 2.9), la raideur complexe de l'oscillateur $k = k' + ik''$ vaut [LL86]

$$k = \frac{Ea_1b_1^3}{4l_1^3}, \quad (2.24)$$

où $E = E' + iE''$ désigne le module d'Young du levier en flexion. Nous prenons en compte la masse du miroir m_m en écrivant la masse de l'oscillateur

$$m = m_m + \frac{3}{(3.52)^2} m_1, \quad (2.25)$$

où m_1 désigne la masse du levier en flexion (miroir exclu), de façon à retrouver la plus petite fréquence de résonance du levier $\omega_{\min} = \sqrt{k'/m_1} = 3.52\sqrt{E'a_1b_1^3/12m_1l_1^3}$ à la limite où $m_m = 0$ [LL86].

Dans ce cas, le rapport signal-sur-bruit du système vaut³³, compte tenu de (2.23)

$$\Lambda \sim \frac{k_B T}{m^2 \omega} \left(\frac{\gamma E' a_1 b_1^3}{l_1^3} + \eta \omega \right) \quad \text{pour } \omega \ll \omega_0. \quad (2.26)$$

Donc, si l'on tient à favoriser au maximum la mesure des fluctuations thermiques du système, il faudra maximiser autant que possible les dimensions a_1 et b_1 , et minimiser autant que possible l_1 et m , c'est-à-dire placer aussi haut que possible la fréquence de résonance ω_0 de l'oscillateur [cf (2.24)].

Il est clair qu'un compromis doit être fait : on ne peut augmenter a_1 et b_1 tout en espérant diminuer la masse m , et surtout on ne peut envisager une résonance du système ω_0 trop élevée chaque fois que $\Lambda \sim 1/\omega$, c'est-à-dire chaque fois que l'oscillateur exhibe un comportement viscoélastique (auquel cas le spectre de fluctuation ainsi obtenu "aurait les pieds" dans la ligne de bruit de l'interféromètre).

³³Nous omettons $\langle |\hat{a}_{\text{ext}}|^2 \rangle$ ainsi que tous les facteurs numériques.

En règle générale, nous ferons le choix suivant : $l_1 \simeq 10$ mm, $a_1 \simeq 1$ mm et $b_1 \simeq 100$ μ m, de sorte que $m \lesssim 10^{-3}$ g et $\nu_0 \sim 100$ Hz dans l'air.

Le cas de la torsion (cf fig. 2.10) se traite de façon similaire : le coefficient de torsion complexe $C = C' + iC''$ du fil de torsion (miroir exclu) vaut [LL86]

$$C = \frac{1}{3} \mu d_1 h_1^3, \quad (2.27)$$

où $\mu = E/2(1 + \sigma)$ désigne le coefficient de Lamé du fil de torsion et σ son coefficient de Poisson. Quant au moment d'inertie du système, il vaut

$$I = \frac{m_m}{12} (4h_2^2 + d_2^2) + \frac{m_f}{6} (h_1^2 + d_1^2), \quad (2.28)$$

où m_m désigne la masse du miroir et m_f la masse du fil de torsion. Le rapport signal-sur-bruit obtenu est essentiellement identique à celui du cas de la flexion (2.26)

$$\Lambda \sim \frac{k_B T}{I^2 \omega} (\gamma \mu' d_1 h_1^3 + \eta \omega) \quad \text{pour } \omega \ll \omega_0, \quad (2.29)$$

et conduit aux mêmes remarques.

En règle générale, nous ferons le choix suivant : $l_1 \simeq 4$ mm, $d_1 \simeq 0.5$ mm, $h_1 \simeq 50$ μ m, $l_2 \simeq 2$ mm, $d_2 \simeq 8$ mm, $h_2 \simeq 1$ mm, de sorte que³⁴ $m_m \lesssim 5 \times 10^{-2}$ g, $m_f \lesssim 5 \times 10^{-3}$ g et $\nu_0 \sim 300$ Hz dans l'air. Un tel choix impliquera notamment que le moment d'inertie (2.28) du système sera essentiellement dominé par le miroir.

Ajoutons que dans tous les cas, la masse du miroir m_m devra en réalité tenir compte d'une masse supplémentaire non négligeable, due au dispositif de forçage du système (cf §§ 2.3.3 et 2.3.4). C'est précisément cette masse supplémentaire, de densité plus ou moins homogène, qui sera à l'origine des 5% d'erreur dans la calibration de la force appliquée au système (cf § 2.3.6).

Signalons enfin que chaque fois que l'oscillateur en torsion sera immergé dans un fluide de densité ρ_f , le moment d'inertie I du système devra tenir compte de la masse de fluide déplacée par le miroir, et devra être remplacé par $I_{\text{eff}} = I + I_f$, où I est donné par (2.28) et I_f désigne le moment d'inertie dû au fluide déplacé.

Par conséquent, si la fréquence de résonance de l'oscillateur vaut ω_0 dans l'air, cela ne sera aucunement le cas dans un liquide, où cette dernière vaudra $\omega'_0 < \omega_0$, du fait du fluide déplacé par le miroir.

Lamb calcule la contribution d'une telle masse de fluide dans le cas d'un solide bidimensionnel, de forme elliptique, en rotation dans un fluide [supposé incompressible et irrotationnel, cf [Lam45], § 72, form. (8) p. 86].

En prenant la limite du résultat de Lamb, qui correspond à une barre de longueur d et de largeur l en rotation au sein d'un fluide de densité ρ_f , nous trouvons qu'il faut tenir compte d'une contribution cinétique supplémentaire $2T = \frac{\pi}{128} \rho_f l d^4 \dot{\theta}^2$ due au

³⁴Les valeurs indiquées de m_m et h_2 tiennent compte du dispositif de forçage, cf §§ 2.3.3 et 2.3.4.

fluide déplacé, soit une contribution supplémentaire $I_f = \frac{\pi}{128} \rho_f l d^4$ au moment d'inertie de l'oscillateur.

Dans le cas d'un miroir rectangulaire de longueur d , largeur l , épaisseur h et densité ρ_m , le moment d'inertie I de l'oscillateur sera essentiellement dominé par celui du miroir, I_m , et l'on aura $I \simeq I_m = \frac{m_m}{12} (4h^2 + d^2)$ [cf (2.28)]. Par conséquent, les fréquences ω_0 et ω'_0 seront dans le rapport $\omega_0/\omega'_0 = \sqrt{I_{\text{eff}}/I} = \sqrt{1 + I_f/I_m} = \sqrt{1 + \frac{3\pi}{32} \frac{\rho_f}{\rho_m} \frac{d^3}{h(4h^2 + d^2)}}$.

Fixons les idées : pour un miroir en verre de densité $\rho_m = 2700 \text{ kg m}^{-3}$ tel que $l \sim 2 \text{ mm}$, $d \sim 8 \text{ mm}$, $h \sim 1 \text{ mm}$, nous obtenons le résultat attendu $\omega_0/\omega'_0 \simeq 1$ dans l'air ($\rho_f = 1.2929 \text{ kg m}^{-3}$), tandis que $\omega_0/\omega'_0 \simeq 1.35$ dans l'eau ($\rho_f = 998.2 \text{ kg m}^{-3}$).

Expérimentalement, nous observons un rapport ω_0/ω'_0 voisin de 1.4 avec un miroir rectangulaire³⁵ immergé dans de l'huile ou de l'eau. En principe, il est possible de minimiser cette déviation de ω'_0 par rapport à ω_0 en minimisant le rapport d/h . Cela n'est cependant pas envisageable expérimentalement : d'une part, comme nous l'avons déjà signalé, le miroir doit se caractériser par une excellente planéité, ce que nous réalisons en choisissant des miroirs en silicium, donc épais. D'autre part, comme nous allons le voir dans les prochains paragraphes, il faut réaliser un dispositif permettant d'appliquer une force à l'oscillateur : ce dernier se situe précisément derrière le miroir, et nous aurons $d \simeq 4h$ en règle générale.

Nous disposons d'une méthode de mesure des petits déplacement $x(t)$ sous l'effet des fluctuations thermiques ; il nous faut maintenant une technique pour appliquer une force au système.

2.3.3 Mesure de réponse : forçage électrostatique

Les techniques de forçage que nous avons réalisées sont de nature électrostatique et magnétique. Nous détaillerons la première dans le cas de l'oscillateur en flexion, et la seconde dans le cas de l'oscillateur en torsion. Naturellement, ces deux techniques peuvent être mises en œuvre dans chaque cas.

Le forçage électrostatique consiste à réaliser un condensateur, dont les armatures sont respectivement, une des faces du miroir solidaire du levier en flexion, et une électrode, généralement réalisée en laiton, placée derrière l'oscillateur en regard du miroir, comme l'indique la fig. 2.9.

Le miroir collé à l'extrémité du levier peut être réalisé en verre³⁶ ou en silicium³⁷. Dans ce dernier cas, le miroir est doré sur une de ses faces afin de réfléchir les faisceaux laser issus de l'interféromètre. Dans le cas du verre, nous avons réalisé nous même le dépôt d'or (de l'ordre de 50 nm), une couche de chrome ayant été déposée au préalable. Le dépôt peut être effectué sur une des faces de la lame de verre ou sur chacune de ses faces (ce détail aura son importance par la suite). Deux approches sont alors possibles,

³⁵Dont les dimensions caractéristiques ont été données plus haut dans ce même paragraphe.

³⁶Réalisé à partir de lames de microscope d'épaisseur $\simeq 100 \mu\text{m}$ et de densité $\simeq 2333 \text{ kg m}^{-3}$, découpées au moyen d'une pointe en diamant.

³⁷Gracieusement fournis par C. Lemonias et P.-E. Roche du CRTBT, Grenoble.

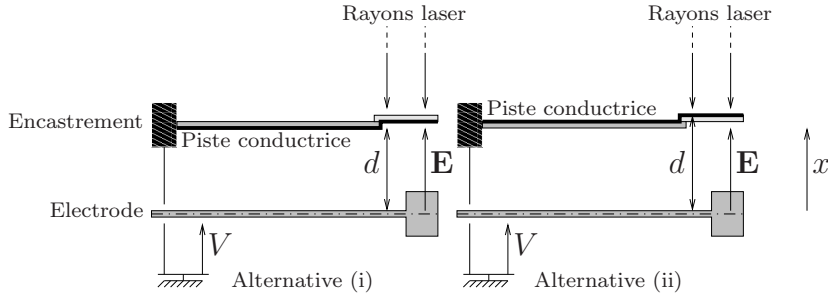


FIG. 2.11 – **Couplage électrostatique.** Deux alternatives pour réaliser un condensateur : (i) soit la piste conductrice qui porte le miroir à la masse est réalisée le long de la face du levier en flexion qui “voit” l’électrode extérieure, portée à un potentiel V , (ii) soit la piste conductrice est réalisée le long de la face du levier qui “voit” les faisceaux laser (solution optimale ; l’électrode est représentée en fausse perspective et le dessin n’est pas à l’échelle).

comme l’indique la fig. 2.11.

La première alternative, représentée sur la fig. 2.11(i), consiste à porter l’extrémité de l’oscillateur à la masse. Pour ce faire, on dépose une fine piste de colle conductrice le long du levier en flexion, s’il est isolant [en PMMA ou polychlorure de vinyle (abrégé PVC), par exemple], et l’on assure le contact électrique entre ce dernier et la face arrière du miroir, qui est doré sur chacune de ses faces, au moyen de la même colle conductrice. L’électrode est portée au potentiel électrique V .

Afin de réaliser une interaction ponctuelle entre l’extrémité du miroir et l’électrode, cette dernière est amincie le long de sa partie en regard du levier de l’oscillateur : on obtient ainsi une sorte de “tapette à mouches”, comme l’indique la fausse perspective de la fig. 2.11. Ce dernier point n’est pas essentiel dans la mesure où nous n’avons pas observé de différence sensible que l’électrode soit amincie ou non : cette dernière peut donc être réalisée comme l’indique la fig. 2.9.

La seconde alternative est identique à la première, à ceci près que la piste conductrice est réalisée sur la face opposée du levier en flexion, comme l’indique la fig. 2.11(ii) : c’est la face du miroir réfléchissant les faisceaux laser qui est portée à la masse. Dans ce cas, comme nous allons le voir, il est nécessaire que le miroir ne soit doré que sur la face réfléchissant les faisceaux laser.

La solution optimale, que nous ne détaillerons pas davantage car elle est difficile à mettre en œuvre et n’apporte pas d’amélioration significative au niveau des mesures, consiste à apporter directement la masse à la face réfléchissante du miroir au moyen d’un petit fil conducteur, dont le diamètre est de l’ordre de $\sim 10\text{-}25\ \mu\text{m}$ afin de ne pas perturber les petits mouvements du système, et qui est soudé sur le dépôt d’or du miroir. Dans ce cas, le miroir est isolé du levier en flexion (isolant ou conducteur), et ce dernier n’interagit donc pas avec la partie de l’électrode qui lui fait face.

Dans chaque cas, nous mesurons la réponse du système en appliquant à l’électrode une tension $V(t)$ qui est un bruit blanc. L’énergie stockée dans le condensateur ainsi

réalisé vaut $U = \frac{1}{2} CV^2$, où C désigne la capacité du condensateur. La force appliquée à l'oscillateur³⁸ est donc quadratique dans la tension appliquée : $\mathbf{F} \propto V^2 \hat{x}$.

Donnons un ordre de grandeur de cette force. Lorsque l'oscillateur est mis en mouvement, la capacité C varie en fonction de la distance entre les armatures $d = d_0 + x$, où d_0 désigne la distance entre ces dernières quand $V = 0$, et x le déplacement induit quand $V \neq 0$.

Un calcul simple donne³⁹ $C = \frac{\varepsilon_0 S}{d_0 + x}$, où S désigne l'aire du miroir sensible à l'interaction électrostatique, soit une énergie stockée $U = \frac{\varepsilon_0 S}{2(d_0 + x)} V^2$. La force appliquée vaut donc $\mathbf{F} = -\nabla U = \frac{\varepsilon_0 S}{2(d_0 + x)^2} V^2 \hat{x}$, soit $F \sim \frac{\varepsilon_0 S}{2d_0^2} V^2$, en supposant que $x \ll d_0$.

En pratique, les armatures interagissent sur une surface $S \sim 1 \text{ mm}^2$ et une distance $d_0 \sim 2 \text{ mm}$, auquel cas la force appliquée sera de l'ordre de $F \sim 10^{-10} \text{ N}$ pour une tension appliquée $V = 10 \text{ V}$ et $F \sim 10^{-8} \text{ N}$ pour $V = 100 \text{ V}$.

D'après la relation (2.15), la réponse de l'oscillateur se comporte en l'absence de fluide environnant comme $1/k''$ à la fréquence de résonance ω_0 , où k'' est donnée par (2.24).

Pour un levier en PMMA⁴⁰ de dimensions $a_1 \sim 1 \text{ mm}$, $b_1 \sim 100 \mu\text{m}$, $l_1 \sim 10 \text{ mm}$, nous trouvons $k'' \sim 5 \times 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$, soit une réponse $\chi \sim 200 \text{ N}^{-1} \text{ m}$, ce qui correspond à un déplacement induit $x \sim 10^{-9} \text{ m}$ pour $V = 10 \text{ V}$ et $x \sim 10^{-7} \text{ m}$ pour $V = 100 \text{ V}$. Dans le cas d'un levier est en laiton⁴¹ de mêmes dimensions, nous trouvons $k'' \sim 0.125 \text{ N m}^{-1}$ et $\chi \sim 8 \text{ N}^{-1} \text{ m}$, ce qui conduit sensiblement aux mêmes déplacements que dans le cas du PMMA.

Dans le cas d'un oscillateur immergé dans de l'eau⁴² tel que $\nu_0 \sim 100 \text{ Hz}$, la réponse vaut $\chi \sim 1/(k'' + \eta\omega_0) \sim 1.5 \text{ N}^{-1} \text{ m}$, que le levier soit en PMMA ou en laiton. Dans ce cas, le déplacement induit vaut $x \sim 10^{-10} \text{ m}$ pour $V = 10 \text{ V}$ et $x \sim 10^{-8} \text{ m}$ pour $V = 100 \text{ V}$.

Enfin, avec de l'huile⁴³ $\chi \sim 4 \times 10^{-3} \text{ N}^{-1} \text{ m}$, ce qui donne $x \sim 10^{-13} \text{ m}$ pour $V = 10 \text{ V}$ et $x \sim 10^{-11} \text{ m}$ pour $V = 100 \text{ V}$, indépendamment du matériau du levier.

Dans tous les cas, il s'agit de forces d'amplitudes extrêmement faibles, mais suffisantes pour mesurer la réponse du système, et l'oscillateur répondra manifestement à ces dernières dans son régime d'élasticité linéaire (ce qui justifie a posteriori notre approche fondée sur des équations linéarisées).

Deux remarques s'imposent. Premièrement, s'il semble logique d'immerger l'oscil-

³⁸A nouveau, la déflexion ζ ainsi induite ne diffère du déplacement mesuré selon $\hat{x}$ que par des infiniment petits d'ordres supérieurs.

³⁹La valeur numérique de ε_0 est donnée par $\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} = 10^{-7} c^2$ où $c \simeq 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$, soit $\varepsilon_0 \simeq 8.8537 \times 10^{-12} \text{ Farad m}^{-1}$.

⁴⁰ $E'_{\text{PMMA}} = 2.2 \times 10^9 \text{ Pa}$ à température ambiante et $\gamma_{\text{PMMA}} \simeq 10^{-2}$ si l'on néglige toute dépendance de E'' vis-à-vis de la fréquence dans la gamme de fréquences étudiée [MRW91].

⁴¹ $E'_{\text{laiton}} \simeq 10^{11} \text{ Pa}$ à température ambiante, et $\gamma_{\text{laiton}} \simeq 5 \times 10^{-3}$ si l'on néglige toute dépendance de E'' vis-à-vis de la fréquence dans la gamme de fréquences étudiée [MRW91].

⁴² $\eta_{\text{eau}} \simeq 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à température ambiante.

⁴³ $\eta_{\text{huile}} \simeq 0.4 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à température ambiante.

lateur dans un liquide afin d'en augmenter la dissipation — donc le rapport signal-sur-bruit des fluctuations thermiques —, il s'agit cependant d'un procédé peu adapté au cas du forçage électrostatique.

En effet, en pratique il est extrêmement difficile de forcer l'oscillateur lorsque ce dernier est immergé (on a recours à des amplificateurs de tension de gain 100 voire 1000), et les ordres de grandeur des forces et des déplacements mentionnés plus haut ne correspondent absolument pas à ce que l'on mesure.

Cela est manifestement dû à la polarisabilité des liquides mis en jeu : les charges libres contenues dans l'eau écrantent partiellement le champ électrique appliqué. Il en résulte que la réponse mesurée, s'il est toutefois possible d'exciter le système, ne correspond aucunement à (2.15).

Nous avons tenté de contourner ce problème, sans succès, en modulant le bruit blanc V à haute fréquence au moyen d'une "porteuse", en espérant faire osciller rapidement les charges du fluide, et les rendre en quelque sorte "invisibles" au forçage de l'oscillateur.

L'huile contient moins de charges : a priori, c'est un choix plus adapté. Néanmoins, il semblerait qu'à chaque fois que l'oscillateur est immergé dans un fluide — qu'il s'agisse de l'eau ou de l'huile —, la réponse du système est parasitée par des contributions provenant de la réponse du fluide au champ appliqué, dont ne tient pas compte la réponse (2.15). Il faut donc tenir compte de la constante diélectrique complexe du fluide $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$, qui mélange les parties réelle et imaginaire de la réponse (2.15).

Nous avons tenté de mesurer la contribution relative de ε'' , mais la mesure de la réponse perd en robustesse et en précision : la réponse du fluide au champ appliqué est très mal contrôlée et peu reproductible.

Nous exposons au § 2.3.4 une technique de forçage magnétique qui résout ces problèmes et permet de mesurer directement la réponse du système quand celui-ci est immergé dans un fluide.

Deuxièmement, si la configuration correspondant à la fig. 2.11(ii) permet de mesurer (dans l'air) une réponse en excellent accord avec l'expression (2.15), il n'en va pas de même pour la configuration représentée sur la fig. 2.11(i), où chaque face du miroir est dorée (conductrice).

En effet, si dans ce cas on applique au système une tension sinusoïdale $V(t) = V_1 \cos \omega_1 t$, on s'attend à ce que le système réponde à la fréquence $2\omega_1$ [la force appliquée étant quadratique dans la tension V , le système doit répondre linéairement à $\frac{V_1^2}{2}(1 + \cos 2\omega_1 t)$, c'est-à-dire à la fréquence $2\omega_1$]. Or nos mesures ont mis en évidence une réponse du système, certes à $2\omega_1$, mais aussi à ω_1 (d'amplitude moindre), et cette réponse du système à la fréquence ω_1 ne peut en aucun cas être attribuée à un éventuel offset du générateur de fonctions utilisé.

Supposons en effet que le générateur délivre une tension $V(t) = V_0 + V_1 \cos 2\pi\nu_1 t$: la mesure de $\sqrt{\langle |\tilde{V}|^2 \rangle}$ doit donner trois pics d'amplitudes proportionnelles à $A_0 = V_0^2 + V_1^2/2$, $A_{\nu_1} = V_0 V_1$ et $A_{2\nu_1} = V_1^2/4$, et telles que $A_{2\nu_1}/A_{\nu_1} = V_1/4V_0$.

Si la réponse du système à ν_1 est due à l'offset du générateur de fonctions, nous devons donc avoir $\sqrt{\langle |\tilde{x}(2\nu_1)|^2 \rangle / \langle |\tilde{x}(\nu_1)|^2 \rangle} = A_{2\nu_1}/A_{\nu_1} = V_1/4V_0$. Or nos mesures indiquent clairement que ce n'est pas le cas.

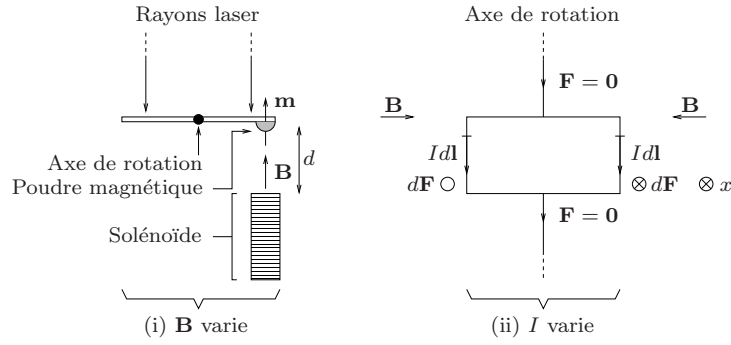


FIG. 2.12 – **Couplage magnétique.** Deux alternatives : (i) soit on fait varier un champ extérieur généré au moyen d'un solénoïde en comptant sur l'interaction dipôle / champ, (ii) soit on fait varier un courant au sein même de l'oscillateur, ce dernier étant soumis à l'action extérieure d'un champ statique (le dessin n'est pas à l'échelle).

Ce couplage linéaire dans la tension appliquée V est en fait dû à la piézoélectricité du verre constituant le miroir [LL84, Kit96]. Lorsqu'un champ électrique est appliqué au système, la face dorée du miroir qui sert à réfléchir les faisceaux laser, et qui contient des charges libres puisqu'elle est conductrice, est portée à un certain potentiel. L'autre face du miroir, qui fait face à l'électrode, est portée à la masse (potentiel nul) comme l'indique la fig. 2.11(i).

Lorsqu'un champ électrique est appliqué à l'ensemble, une différence de potentiel s'établit donc entre les faces du miroir, et il en résulte un champ électrique $\mathbf{E}'$ induit entre ces dernières. Si le miroir est réalisé en verre, il se déformera proportionnellement à $\mathbf{E}'$, du fait de la piézoélectricité du verre.

Cet effet peut évidemment être annulé⁴⁴ en court-circuitant les deux faces conductrices du miroir, c'est-à-dire en les mettant de force, au moyen d'un petit fil électrique, au même potentiel électrique. La configuration optimale est donc celle qu'indique la fig. 2.11(ii).

2.3.4 Mesure de réponse : forçage magnétique

Afin de contourner le problème de la polarisabilité du liquide, qui complique singulièrement la mesure de la réponse du système quand ce dernier est immergé (à nouveau, la mesure des fluctuations thermiques du système est fortement favorisée par l'immersion de l'oscillateur dans un fluide), nous nous sommes orientés vers la réalisation de dispositifs de forçage magnétiques. Ces dispositifs sont au nombre de deux et nous les détaillerons dans le cas de l'oscillateur en torsion.

Le premier dispositif, schématisé sur les figs. 2.12(i) et 2.14, consiste à déposer à l'extrémité de la face arrière du miroir solidaire du fil de torsion une gouttelette de colle, dans laquelle nous avons incorporé de la poudre magnétique⁴⁵ : ainsi, l'oscillateur

⁴⁴Ou étudié, mais ce n'est pas notre but ici.

⁴⁵Il s'agit soit de poudre de ferrite, de diamètre $\varnothing \simeq 1.1\text{-}1.4 \mu\text{m}$ gracieusement fournie par l'industriel grenoblois Euromag, soit de μ -métal, de perméabilité magnétique $\mu = (6\text{-}24) \times 10^4 \mu_0$ [Goo].

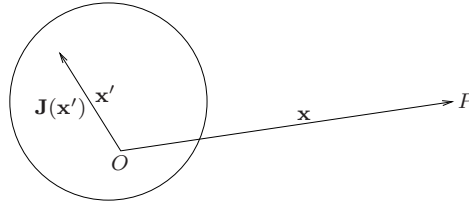


FIG. 2.13 – Champ magnétique produit au point P (de coordonnée $\mathbf{x}$) par une densité de courant $\mathbf{J}(\mathbf{x}')$ localisée dans un domaine de l'espace (décrit par le rayon vecteur $\mathbf{x}'$; ici, il s'agit du solénoïde).

est le siège d'un moment dipolaire $\mathbf{m}$. En disposant un solénoïde au voisinage immédiat de ce dernier, nous pouvons générer un champ magnétique $\mathbf{B}$ (que nous faisons varier au moyen du courant I injecté dans le bobinage), et donc forcer l'oscillateur.

Un simple calcul d'ordre de grandeur permet de mettre en évidence la supériorité du champ magnétique sur le champ électrique. A l'approximation dipolaire, le champ électrique généré par le solénoïde s'écrit $\mathbf{B}(\mathbf{x}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{3\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{m}) - \mathbf{m}}{|\mathbf{x}|^3}$, où $\mathbf{n} = \frac{\mathbf{x}}{|\mathbf{x}|}$ et $\mathbf{m} = \frac{1}{2} \int \mathbf{x}' \wedge \mathbf{J}(\mathbf{x}') d^3x'$ désigne le moment dipolaire magnétique du solénoïde [cf fig. 2.13; ne pas confondre ce dernier avec le moment dipolaire de l'oscillateur].

Dans notre cas (conducteurs filiformes), nous avons $\mathbf{m} = \frac{1}{2} \sum_{\text{spires}} \int_{\text{spire}} \mathbf{x} \wedge I d\mathbf{l}$, soit $m = NIS$, où N désigne le nombre de spires du solénoïde et S l'aire de sa section droite : le champ généré par le solénoïde vaut donc $B \sim \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{NS}{d^3} I$, où d désigne la distance entre l'extrémité du solénoïde et la gouttelette.

L'énergie d'interaction entre le champ magnétique généré par le solénoïde et le moment dipolaire $\mathbf{m}$ de la gouttelette vaut dans ce cas $U = -\mathbf{m} \cdot \mathbf{B}$, où le champ est évalué au niveau de la gouttelette [Jac98]. Nous avons donc⁴⁶ $U \sim -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{NSm}{d^3} I$, où m désigne le moment dipolaire de la gouttelette, c'est-à-dire une force appliquée $F \sim \frac{3\mu_0}{4\pi} \frac{NSm}{(d_0+x)^4} I$, en notant $d = d_0 + x$ comme précédemment. Il s'agit donc a priori d'une force linéaire dans le courant I injecté dans le solénoïde : nous allons montrer qu'en réalité il s'agit d'un couplage quadratique en I . Pour cela, il faut être plus quantitatif vis-à-vis du moment dipolaire m de la gouttelette.

Nous supposons que la gouttelette est sphérique de rayon R , paramagnétique ou diamagnétique de perméabilité μ , et nous négligerons les effets de la colle. Dans ce cas (cf [Jac98] § 5.11 p. 200), l'aimantation de la gouttelette dans le champ $\mathbf{B}$ généré par le solénoïde vaut $\mathbf{M} = \frac{3}{\mu_0} \frac{\mu - \mu_0}{\mu + 2\mu_0} \mathbf{B}$, soit un moment dipolaire $\mathbf{m} = \frac{4\pi R^3}{3} \mathbf{M}$ de module $m = \frac{4\pi R^3}{3} \frac{\mu - \mu_0}{\mu + 2\mu_0} B$. L'énergie d'interaction champ / dipôle vaut dans ce cas $U \sim -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\mu - \mu_0}{\mu + 2\mu_0} \frac{(NS)^2 R^3}{d^6} I^2$, soit une force appliquée $F \sim \frac{3\mu_0}{2\pi} \frac{\mu - \mu_0}{\mu + 2\mu_0} \frac{(NS)^2 R^3}{(d_0+x)^7} I^2 \sim \frac{3\mu_0}{2\pi} \frac{(NS)^2 R^3}{d_0^7} I^2$, en supposant que $x \ll d_0$ et $\frac{\mu - \mu_0}{\mu + 2\mu_0} \sim 1$.

Cette dernière condition suppose que la poudre magnétique utilisée ait une forte

⁴⁶Pour donner un ordre de grandeur, nous supposons que $\mathbf{m}$ est colinéaire à $\mathbf{B}$. En pratique, cela est réalisé en appliquant un champ magnétique à la gouttelette solidaire de l'oscillateur durant le durcissement de la colle, de façon à orienter au préalable les moments dipolaires individuels des grains de la poudre.

perméabilité magnétique (c'est précisément le cas du μ -métal, qui est notamment utilisé pour réaliser des blindages magnétiques, cf note de bas de page no. 45). Il s'agit donc d'une force quadratique dans le courant appliqué I , et qui se comporte spectaculairement comme $1/d^7$, tandis que $F \sim 1/d^2$ pour le forçage électrostatique (cf § 2.3.3).

Donnons un ordre de grandeur⁴⁷ : avec $N \sim 50$ spires, $S \sim 10^{-5} \text{ m}^2$, $R \sim 1 \text{ mm}$, $d_0 \sim 5 \text{ mm}$, nous trouvons une force $F \sim 10^{-8} \text{ N}$ pour un courant injecté $I = 0.1 \text{ A}$, et $F \sim 10^{-6} \text{ N}$ pour $I = 1 \text{ A}$. On gagne donc deux ordres de grandeur par rapport à la force appliquée dans le cas électrostatique, et il en est de même pour les déplacements induits dans chaque cas (selon le matériau et le fluide considérés).

En pratique, les valeurs mesurées sont bien en dessous de celles que nous indiquons, du fait de la colle qui amalgame la poudre magnétique et de la non sphéricité de la gouttelette.

Essentiellement pour les mêmes raisons qui nous ont fait abandonner le forçage électrostatique (quand l'oscillateur est immergé), cette technique n'a pas été retenue. Cette fois-ci, ce n'est plus le fluide dans lequel l'oscillateur est immergé qui déphase de manière non contrôlée la réponse du système : c'est le matériau avec lequel la cellule de l'oscillateur est réalisée (cf fig. 2.14) qui déphase de manière non contrôlée le champ magnétique appliqué à ce dernier.

A nouveau, il faudrait donc tenir compte de la réponse du matériau de la cellule au champ, qui se caractérise lui aussi par une perméabilité magnétique $\mu = \mu' + i\mu''$, et dont la réponse (2.15) ne tient pas compte. Toutefois, les mesures sont trop peu reproductibles pour que l'on puisse déterminer ainsi la réponse du système (c'est un problème analogue à celui de la polarisabilité du liquide dans le cas du forçage électrostatique).

L'autre alternative pour forcer le système, représentée sur les figs. 2.10, 2.12(ii) et 2.14, consiste à adopter l'attitude inverse, et s'adapte plus particulièrement au cas de la torsion : nous allons appliquer un champ statique, et faire varier le courant au sein même de l'oscillateur.

Un circuit électrique de forme rectangulaire est soudé sur le fil de torsion de l'oscillateur [cf fig. 2.10 ; ce dernier sera réalisé en laiton, par exemple] ; l'ensemble est alors collé sur la face non réfléchissante du miroir. Le fil de torsion peut être réalisé en deux parties, soudées de part et d'autre du circuit, ou fait d'un seul tenant comme l'indique la fig. 2.10. Cette dernière possibilité permet, d'une part un meilleur centrage du système (i.e. un axe de rotation parfait), et d'autre part d'appliquer moins de contraintes au circuit électrique ainsi qu'au miroir quand on encastre l'oscillateur à chacune de ses extrémités au moyen de cavaliers (il faut bien "tendre" l'oscillateur dans sa cellule afin d'éviter tout mode de compression ; cf figs. 2.10 et 2.14).

Cette fois-ci, nous appliquons un champ magnétique statique $\mathbf{B}$ à l'oscillateur au moyen de deux aimants fixés sur la cellule de l'oscillateur, de façon à ce que leurs pôles

⁴⁷ $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ Farad m}^{-1} \simeq 1.2566 \times 10^{-6} \text{ Farad m}^{-1}$.

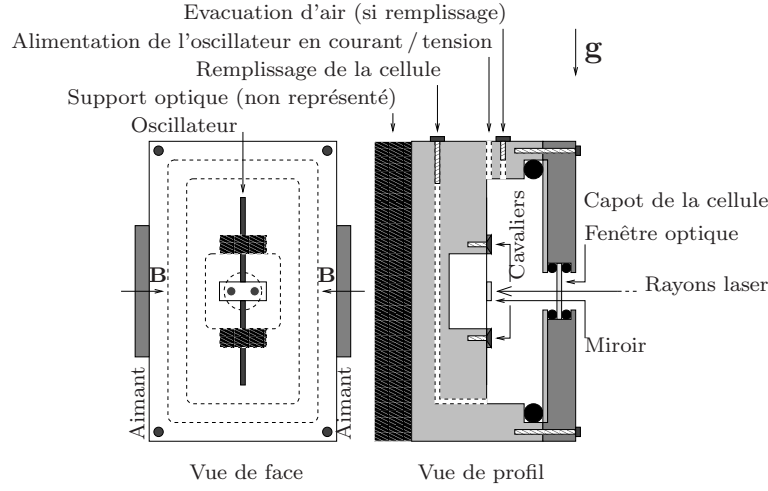


FIG. 2.14 – **Cellule de l'oscillateur en torsion.** Un trou, non représenté, peut être pratiqué dans le “dos” de la cellule afin d’y insérer un solénoïde en regard de l’oscillateur, sur lequel on aura au préalable déposé une gouttelle de colle amalgamant de la poudre magnétique (les • représentent des joints toroïdaux ; le dessin n’est pas à l’échelle).

de même signe soient en regard (cf figs. 2.12 et 2.14), et c’est le courant I que nous faisons circuler dans le circuit solidaire de l’oscillateur que nous contrôlons.

La géométrie adoptée est telle qu’un couple s’exerce sur chaque portion latérale du circuit rectangulaire, tandis que la force appliquée est nulle partout ailleurs (cf figs. 2.10 et 2.12). Cette dernière est donnée par la loi de Biot et Savart⁴⁸ : $\mathbf{F} = \int \mathbf{J}(\mathbf{x}) \wedge \mathbf{B}(\mathbf{x}) d^3x$, c’est-à-dire $\int_{\text{circuit}} I d\mathbf{l} \wedge \mathbf{B}$ dans notre cas (conducteurs filiformes).

Nous avons donc $\mathbf{F} = Il_2 B \hat{x}$ sur une extrémité du circuit, soit une force totale $F = 2Il_2 B$: il s’agit donc d’un forçage linéaire dans le courant I . Dans le cas où le champ de l’aimant est de l’ordre de 1000 Gauss (0.1 Tesla) au niveau d’un circuit tel que $l_2 \sim 2$ mm, nous trouvons une force de l’ordre de 10^{-5} N pour un courant injecté $I \sim 0.1$ A, et $F \sim 10^{-4}$ N pour $I \sim 1$ A. Même dans le cas d’un champ $B \sim 100$ Gauss (10^{-2} Tesla), nous trouvons $F \sim 10^{-6}$ N pour $I \sim 0.1$ A, et $F \sim 10^{-5}$ N pour $I \sim 1$ A ! Ces ordres de grandeurs sont spectaculairement élevés par rapport à ceux obtenus précédemment.

Evidemment, si le fil de torsion est fait d’un seul tenant comme l’indique la fig. 2.10, le courant I aura tendance à circuler essentiellement dans ce dernier, et non dans le circuit électrique solidaire du miroir. Pour éviter de telles pertes, on minimise la résistances⁴⁹ des parties latérales du circuit en choisissant un fil électrique de diamètre suffisant, sans pour autant pénaliser le rapport signal-sur-bruit du système (qui varie en raison inverse de la masse du système).

Néanmoins, cette technique de forçage s’est avérée tellement sensible qu’on peut en

⁴⁸Le moment appliqué est donné par $\boldsymbol{\tau} = \int \mathbf{x} \wedge (\mathbf{J} \wedge \mathbf{B}) d^3x$; pour donner un ordre de grandeur, nous ne discutons que le cas de la force.

⁴⁹Pour un conducteur ohmique $R = \rho l / S$ où ρ , l et S désignent respectivement la résistivité, la longueur et l’aire de la section droite du conducteur.

règle générale se passer de toute optimisation de ce genre : on privilégiera donc la minimisation de la masse du système en réalisant le circuit au moyen d'un fil de diamètre $\varnothing \lesssim 0.5$ mm.

Signalons enfin que lors de la réalisation de ces deux dispositifs de forçage, de la colle est déposée en quantité non négligeable sur la face arrière du miroir qui permet d'effectuer la détection des petits déplacements x . Il faut prendre soin à ce que cette dernière n'altère pas la planéité du miroir, sans quoi les rayons lumineux issus de l'interféromètre ne peuvent revenir sur leur chemin (il faut laisser la colle polymériser sur des temps longs).

En outre, nous contrôlons relativement mal la contribution massique du circuit électrique ainsi amalgamé dans la colle au moment d'inertie du système (2.28) : manifestement, l'oscillateur est plus dense au niveau des extrémités du miroir (du fait de la présence du circuit électrique, cf fig. 2.10), mais il est difficile d'évaluer finement ces inhomogénéités. Cette imprécision sera notamment à l'origine des 5% d'erreur dans la calibration de la force appliquée au système (cf § 2.3.6).

2.3.5 Autres forçages possibles

Nous indiquons deux dernières techniques de forçage, que nous n'avons pas testées, mais dont les ordres de grandeur indiquent qu'elles sont envisageables, quoique difficiles à mettre en œuvre.

Forçage par pression de radiation

La première technique de forçage consiste à exciter le miroir solidaire de l'oscillateur au moyen d'une onde plane électromagnétique : il s'agit du phénomène bien connu de pression de radiation. C'est certainement la technique la plus "lourde" à mettre en œuvre, dans la mesure où il faut disposer d'un second laser, puissant, dont on puisse moduler l'intensité. Voyons la puissance nécessaire au laser pour pouvoir exciter le système.

Considérons une onde plane électromagnétique se propageant dans un milieu diélectrique linéaire, de constante diélectrique ε et perméabilité magnétique μ . Le flux d'énergie moyen (ou encore : la puissance moyenne par unité de surface) d'une telle onde électromagnétique est donné par le vecteur de Poynting moyen [Jac98, LL89]

$$\bar{\mathbf{S}} = \overline{\mathbf{E} \wedge \mathbf{H}} = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}} \overline{\mathbf{E}^2} \mathbf{n} = vW\mathbf{n}, \quad (2.30)$$

où $\mathbf{E}$ et $\mathbf{H}$ désignent les champs électrique et magnétique, $\mathbf{n}$ leur direction de propagation, $v = 1/\sqrt{\mu\varepsilon}$ leur vitesse de propagation et W la force par unité de surface⁵⁰ associée à $\bar{\mathbf{S}}$.

⁵⁰Noter que $[\bar{\mathbf{S}}] = MT^{-3}$ et $[W] = ML^{-1}T^{-2} = [\text{pression}]$.

Dans le cas où une telle onde électromagnétique vient se réfléchir sur une paroi réfléchissante, elle exerce sur cette dernière une force par unité de surface (une pression) qui vaut (cf [LL89] § 47, pb. 1 p. 149)

$$\mathbf{f} = W\mathbf{n}(\mathbf{N}\cdot\mathbf{n}) + W'\mathbf{n}'(\mathbf{N}\cdot\mathbf{n}'), \quad (2.31)$$

où $\mathbf{N}$ désigne la normale à la paroi, $R = W'/W$ le coefficient de réflexion de cette dernière, $\mathbf{n}$ et $\mathbf{n}'$ les directions de propagation du champ incident et réfléchi.

Typiquement, si le rayon lumineux se propage dans le vide, est issu d'un laser de puissance $\sqrt{\varepsilon_0/\mu_0} \mathbf{E}^2 \sim 100 \text{ mW cm}^{-2} = 10^3 \text{ W m}^{-2}$ (respectivement $\sim 1000 \text{ mW cm}^{-2} = 10^4 \text{ W m}^{-2}$) et tombe sous incidence normale⁵¹ sur une portion du miroir de l'ordre de 1 mm^2 avec $R \sim 50\%$, la force appliquée au miroir vaudra⁵² $F \sim 1.5 \times 10^3 \times 10^{-6}/c \sim 5 \times 10^{-12} \text{ N}$ (respectivement $\sim 5 \times 10^{-11} \text{ N}$).

Par conséquent, c'est seulement avec un laser de forte puissance $\sim 1 \text{ W cm}^{-2}$ et un oscillateur non immergé réalisé dans un matériau viscoélastique très dissipatif (tel le PVC ou le PMMA, où $\chi \sim 200 \text{ N}^{-1} \text{ m}$, cf § 2.3.3) que nous pourrions mesurer la réponse du système : dans ce cas, le déplacement induit sera de l'ordre de 10^{-8} m [si l'oscillateur est réalisé en laiton ($\chi \sim 25 \text{ N}^{-1} \text{ m}$), le déplacement correspondant sera de l'ordre de 10^{-9} m].

Ajoutons qu'étant données les puissances nécessaires pour forcer le système, il faut s'attendre à ce que le laser "réchauffe" localement le système et le porte temporairement hors d'équilibre, avant que les températures du système et du bain environnant ne s'équilibrent. Cette technique de forçage semble donc a priori inférieure en tous points aux techniques électrostatiques et magnétiques.

Forçage par effet Casimir

Une technique de forçage encore plus sophistiquée, mettant notamment en jeu des effets quantiques, consiste à tirer profit de l'effet Casimir. Pour mettre en œuvre cette technique, il est nécessaire de faire le vide dans le cellule de l'oscillateur (cf fig. 2.14) : expérimentalement, c'est une difficulté supplémentaire.

La fig. 2.15 représente schématiquement la configuration correspondante : une plaque conductrice mobile est insérée en $x = R$ dans une cavité cubique de parois conductrices de dimension $L \gg R$. Casimir et Polder [CP42] calculèrent en 1948 les énergies de point zéro E_R , E_{LR} et E_L des trois cavités électromagnétiques ainsi réalisées (on peut trouver un calcul complet dans [Bal98, IZ80], par exemple). Leur résultat est que l'insertion de la plaque conductrice dans la cavité a pour effet d'induire une différence d'énergie⁵³

$$\Delta E = E_R + E_{LR} - E_L = -\hbar c \frac{\pi^2}{720} \frac{L^2}{R^3}, \quad (2.32)$$

⁵¹Une incidence non normale du faisceau laser sur la surface réfléchissante du miroir ne modifie pas quantitativement les ordres de grandeur indiqués.

⁵² $\sqrt{\varepsilon_0\mu_0} = 1/c$.

⁵³Les énergies de point zéro E_R , E_{LR} et E_L divergent (on les régularise en introduisant un cutoff, cf [Bal98]) ; cependant, la différence ΔE est finie.

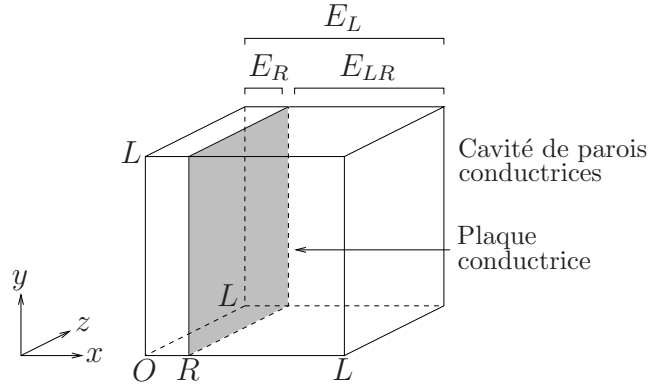


FIG. 2.15 – **Effet Casimir**. Une plaque conductrice mobile est insérée en $x = R$ dans une cavité cubique de parois conductrices de dimension $L \gg R$.

à laquelle correspond une force attractive par unité de surface (une pression) entre la plaque conductrice située en $x = R$ et la paroi conductrice de la cavité située en $x = 0$

$$F = -\frac{1}{L^2} \frac{\partial \Delta E}{\partial R} = -\frac{\hbar c}{240} \frac{\pi^2}{R^4}. \quad (2.33)$$

Les critères de validité de la force ainsi obtenue sont d'une part que la distance R doit être telle que $R \ll L$, d'autre part que les parois considérées doivent être exemptes de charges électrostatiques, "propres" et d'une planéité parfaite. Donnons un ordre de grandeur de la force qui peut ainsi être appliquée au système.

Au moyen d'une platine de translation micrométrique complétée d'un cristal piézoélectrique, on peut approcher une électrode à une distance $R_0 \sim 1 \mu\text{m}$ du miroir solidaire de l'oscillateur (la face du miroir en question sera dorée). La cavité est réalisée par la cellule de l'oscillateur : L est donc de l'ordre du centimètre, et nous nous plaçons donc précisément dans la situation où $R \ll L$.

Dans ce cas, on obtient une force par unité de surface de l'ordre de 10^{-3} Pa (à nouveau, nous posons $R = R_0 + x$ avec $x \ll R_0$). En supposant que l'électrode et le miroir interagissent sur une surface de l'ordre de 1 mm^2 , nous trouvons une force de l'ordre de 10^{-9} N , soit un déplacement induit $x \sim 10^{-8} \text{ m}$ pour du laiton dans l'air ($x \sim 10^{-7} \text{ m}$ pour du PMMA ou du PVC).

Il s'agit donc d'une autre possibilité pour forcer l'oscillateur, cependant fort peu adaptée au cas de la mesure de la réponse du système, puisque nous ne disposons pas d'un paramètre de contrôle pour appliquer cette force au système. On peut par exemple mettre à profit cette force pour plonger l'oscillateur dans un potentiel non linéaire, lorsqu'une force électrostatique ou magnétique est déjà appliquée au système (cf chaps. 4 et 5).

2.3.6 Calibration de la force et vérification du TFD

Nous avons passé en revue dans les paragraphes précédents différentes techniques pour forcer le système et mesurer sa réponse : dans le cas électrostatique, la force appli-

quée est quadratique dans la tension appliquée V , dans le cas magnétique cette dernière est linéaire ou quadratique dans le courant injecté I , et dans le cas du forçage basé sur la pression de radiation d'une onde électromagnétique, cette dernière est linéaire dans l'intensité qui alimente le laser.

Nous noterons indifféremment λ le paramètre de contrôle de la force appliquée à l'oscillateur, qu'il s'agisse d'un courant, d'une tension ou de leurs carrés respectifs : ainsi, l'équation du mouvement de l'oscillateur amorti (2.14) forcé s'écrit (au terme de bruit ζ près)

$$[-m\omega^2 + k' - i(k'' + \eta\omega)]\hat{x} = \hat{F}_{\text{ext}} \equiv a\hat{\lambda}. \quad (2.34)$$

La calibration de la force appliquée F_{ext} consiste à déterminer la constante de proportionnalité a entre F_{ext} et λ .

Expérimentalement, on détermine la réponse du système en donnant au paramètre de contrôle λ les caractéristiques d'un bruit blanc, dans la bande de fréquences que l'on désire étudier. Cela est facilement réalisé au moyen d'un analyseur de spectre ou d'une carte génératrice de signaux. La réponse ainsi mesurée a pour expression [cf (2.15)]

$$\tilde{\chi}' = \frac{\tilde{x}}{\tilde{\lambda}} = \frac{a}{-m(2\pi)^2\nu^2 + k' - i(k'' + 2\pi\eta\nu)} = a\tilde{\chi}, \quad (2.35)$$

où $\tilde{\chi} = \tilde{x}/\tilde{F}_{\text{ext}}$ désigne la réponse “absolue” du système.

On peut déterminer la constante de proportionnalité a en remarquant que la partie réelle de $\tilde{\chi}'^{-1}$ est un polynôme du premier ordre en ν^2 : l'ajustement de $\text{Re } \tilde{\chi}'^{-1}$ au moyen du polynôme $P(\nu) = A_0 + A_1\nu^2$ doit donc donner $a = k'/A_0$, où $k' = m\omega_0^2$ désigne la raideur de l'oscillateur à vide (on connaît m et ω_0 , que l'on mesure au préalable).

Noter que la détermination de a à partir de la courbure A_1 , d'après $a = -m(2\pi)^2/A_1$, est systématiquement biaisée dans le cas où l'oscillateur est immergé, en raison de la masse de fluide déplacée par le miroir, comme nous l'avons signalé au §2.3.2.

La courbure A_1 peut toutefois nous permettre de vérifier que nous sommes cohérents et que ne commettons pas d'erreur dans la détermination de a : en effet, le rapport $\sqrt{|A_0/A_1|}$ doit précisément correspondre à la fréquence de résonance de l'oscillateur ν'_0 dans la configuration expérimentale envisagée (i.e. immersion ou non de l'oscillateur).

La détermination de la force appliquée F_{ext} nécessite donc seulement de connaître la fréquence de résonance de l'oscillateur à vide ν_0 [que l'on mesurera, ce qui sera nettement plus précis qu'utiliser la formule (2.25)] ainsi que, soit la masse m de l'oscillateur dans le cas de la flexion [donnée par (2.25) : il suffira de peser le levier ainsi que le miroir, auquel cas $k' = (2\pi)^2 m\nu_0$], soit le moment d'inertie I de l'oscillateur dans le cas de la torsion [donné par (2.28) : il suffira de mesurer et de peser précisément chacune de ses parties, auquel cas $C' = (2\pi)^2 I\nu_0$].

En procédant ainsi, l'erreur dans la détermination de la force appliquée F_{ext} n'excède pas 5%, à condition toutefois que la réponse mesurée (2.35) soit convenablement moyennée afin d'en déterminer correctement le comportement à très basse fréquence,

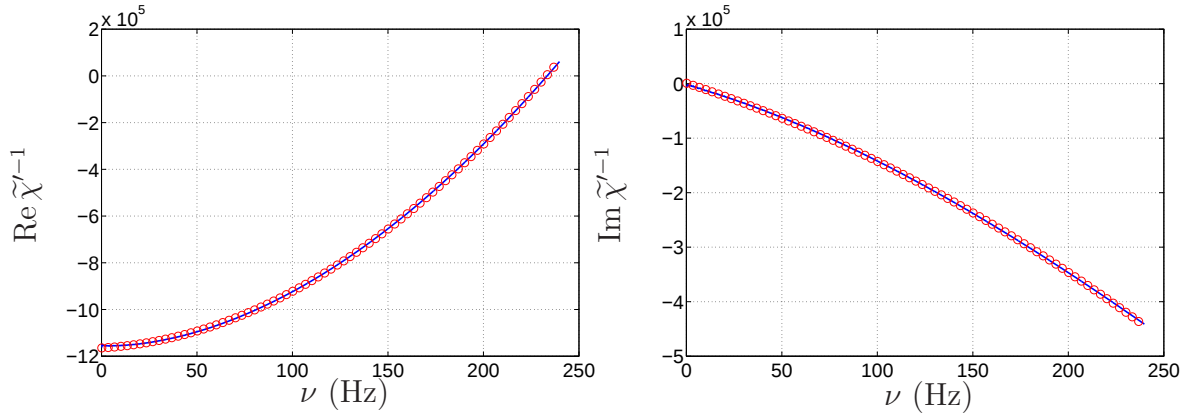


FIG. 2.16 – **Mesure de la réponse.** Les courbes en traits continus représentent la mesure et les $\circ$ représentent leurs ajustements paraboliques (l'huile utilisée est telle que $\eta \sim \eta_0 + \omega\eta_1$).

dont dépend crucialement le coefficient A_0 . On peut notamment mesurer cette dernière par morceaux, en injectant un bruit blanc sur de petites bandes de fréquences de l'ordre de 5 Hz (et en raccordant numériquement l'ensemble des réponses obtenues afin de s'assurer que l'on ne commet pas d'erreur).

La fig. 2.16 reporte la mesure des parties réelles et imaginaires de la réponse $\tilde{\chi}'^{-1}$ dans le cas d'un oscillateur de torsion au sein duquel on fait circuler un courant, et qui est forcé par des aimants permanents fixés à l'extérieur de sa cellule (forçage magnétique) : la configuration expérimentale adoptée correspond aux figs. 2.12(ii) et 2.14.

L'oscillateur considéré est tel que $l_1 = 4$ mm, $d_1 = 0.75$ mm, $h_1 = 50$ μ m, $l_2 = 7$ mm, $d_2 = 2.25$ mm et $h_2 = 1.04$ mm (cf fig. 2.10). Le système a une masse effective, intégrant le dispositif de forçage, de $m = 4.02 \times 10^{-2}$ g, et une fréquence de résonance à vide $\nu_0 = 326.25$ Hz [à ne pas confondre avec la fréquence ν'_0 qu'indique la fig. 2.16(i), voir plus bas] : la raideur ainsi que le moment d'inertie de l'oscillateur à vide valent donc respectivement $C' = 7.50 \times 10^{-4}$ N m rad $^{-1}$ et $I = 1.79 \times 10^{-10}$ kg m 2 .

Afin de faciliter la mesure des fluctuations thermiques de l'oscillateur, nous l'avons immergé dans une huile minérale (d'indice optique $n = 1.65$, de viscosité $\eta = 121.3$ mPas et de densité $\rho_f = 0.9 \rho_{\text{eau}}$ à $T = 21.3$ °C). Sa fréquence de résonance se déplace au voisinage de $\nu'_0 = 213$ Hz (en accord avec ce qui a été dit au § 2.3.2), comme on peut l'observer sur la fig. 2.16(i) : ν'_0 correspond précisément au passage à zéro de $\text{Re } \tilde{\chi}'^{-1}$.

On remarquera sur la fig. 2.16(ii) que $\text{Im } \tilde{\chi}'^{-1}$ a un comportement légèrement parabolique : cela est dû au fait que l'huile utilisée est telle que $\eta \sim \eta_0 + \omega\eta_1$ dans la gamme de fréquences étudiée (cf § 2.3.1).

Une fois la force F_{ext} calibrée, nous pouvons déterminer si le système étudié est à l'équilibre thermodynamique ou non. Si c'est le cas, le spectre de fluctuation $\langle |\tilde{x}|^2 \rangle$ obtenu à $F_{\text{ext}} = 0$ ainsi que le spectre de fluctuation $\frac{4k_B T}{2\pi a \nu} \text{Im } \tilde{\chi}'$ tiré de la mesure de la réponse $\tilde{\chi}'$ doivent se superposer l'un sur l'autre, aux erreurs expérimentales de mesure

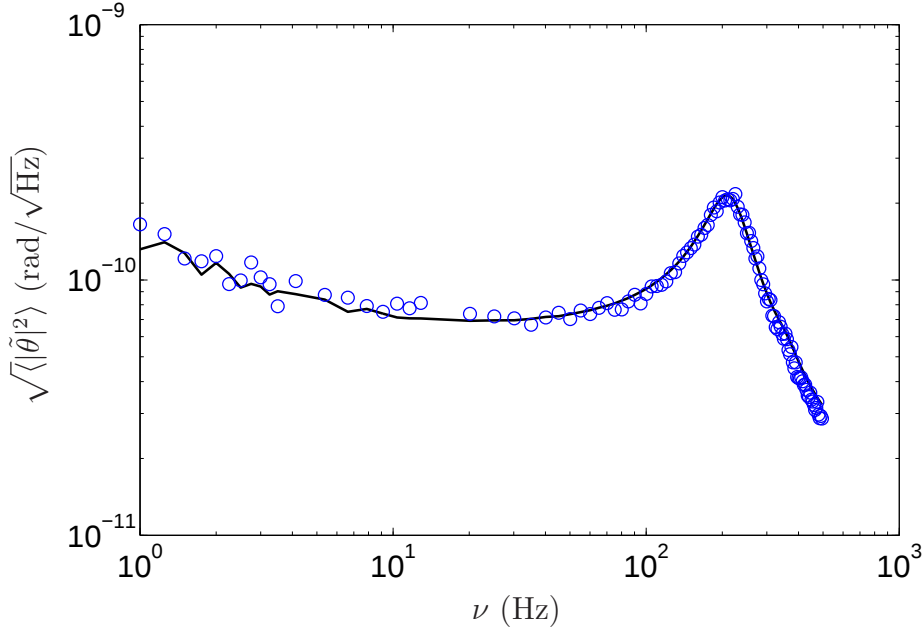


FIG. 2.17 – **Vérification du TFD.** Nous représentons le spectre de fluctuation $\langle |\tilde{\theta}|^2 \rangle$ obtenu à $M_{\text{ext}} = 0$ (ligne continue) ainsi que le spectre de fluctuation $\frac{4k_B T}{2\pi a\nu} \text{Im } \tilde{\chi}'$ tiré de la mesure de la réponse $\tilde{\chi}'$ (symboles $\circ$). Les deux spectres se superposent exactement l'un sur l'autre : le TFD est vérifié, et le système est à l'équilibre.

près, en vertu du TFD

$$\langle |\tilde{x}|^2 \rangle = \frac{4k_B T}{2\pi a\nu} \text{Im } \tilde{\chi}'. \quad (2.36)$$

C'est précisément ce que nous observons sur la fig. 2.17, qui reporte le spectre de fluctuation $\langle |\tilde{\theta}|^2 \rangle$ obtenu à $M_{\text{ext}} = 0$ ainsi que le spectre de fluctuation $\frac{4k_B T}{2\pi a\nu} \text{Im } \tilde{\chi}'$ tiré de la mesure de la réponse $\tilde{\chi}'$. On remarquera que les deux spectres se superposent exactement l'un sur l'autre : le TFD est bien vérifié, et le système est à l'équilibre.

Remarquons que la relation de fluctuation-dissipation (2.36) peut servir de définition à la température T du système étudié. En effet, si nous connaissons en règle générale la température du réservoir au contact duquel se trouve l'oscillateur⁵⁴, nous pouvons aussi considérer cette dernière comme un paramètre d'ajustement supplémentaire, déterminé de façon à ce que le spectre de fluctuation $\langle |\tilde{x}|^2 \rangle$ obtenu à $F_{\text{ext}} = 0$ se superpose au spectre de fluctuation $\frac{4k_B T}{2\pi a\nu} \text{Im } \tilde{\chi}'$ tiré de la mesure de la réponse $\tilde{\chi}'$.

Nous disposons donc en quelque sorte d'un “thermomètre” du système. Un tel procédé n'est évidemment valable que si le système est à l'équilibre thermodynamique. Dans le cas contraire, nous devons observer une violation du TFD (2.36).

⁵⁴A température ambiante, on prendra $k_B T \simeq 25 \text{ meV} \simeq 4.005 \times 10^{-21} \text{ J}$.

Chapitre 3

Techniques de réduction du bruit

Malgré la mise en place d'un dispositif complet d'isolation du montage et l'optimisation du rapport signal-sur-bruit des fluctuations thermiques de notre oscillateur mécanique amorti (cf chapitre 2), un bruit résiduel est toujours transmis au système dans la majorité des cas.

Afin de filtrer efficacement ce dernier et analyser son influence en temps réel sur les fluctuations thermiques de l'oscillateur, nous avons mis au point une technique de réduction du bruit s'inspirant du filtrage de Wiener (§ 3.2).

Avant d'en voir le principe et les résultats qu'elle donne dans le cadre de nos mesures, nous passons en revue les solutions généralement adoptées pour filtrer le bruit transmis à un système expérimental, en particulier à basse fréquence. Nous soulignerons notamment les imperfections de telles solutions et motiverons la nécessité d'une technique de réduction du bruit adaptée à notre dispositif expérimental. (Les résultats obtenus ont fait l'objet d'une publication [DBCP04].)

3.1 Généralités

Comme nous l'avons mentionné au chapitre 2 dans le cas particulier de la mesure des fluctuations thermiques d'un oscillateur mécanique amorti, la mesure de signaux de très faible amplitude est en règle générale fort délicate, notamment à basse fréquence, où toute sorte de perturbation extérieure est généralement transmise au montage (bruit sismique, acoustique, mécanique, électrique, électromagnétique, etc.).

Etudier le comportement basse fréquence de signaux de très faible amplitude constitue donc une tâche ardue, et l'on a souvent recours à des dispositifs de filtrage divers et variés (nous en avons déjà vu quelques-uns au chap. 2), afin de filtrer efficacement le bruit.

Les enjeux, tant dans les laboratoires de recherche que dans l'industrie, sont considérables. À titre d'exemple, on peut citer l'industrie microélectronique, qui s'équipe massivement de plateaux semblables aux tables optiques traditionnelles, stabilisés sur une position d'équilibre avec une électronique de contre-réaction douée d'un temps de réponse extrêmement faible, afin d'éviter que toute perturbation sismique ne vienne perturber l'assemblage des composants miniatures sur la chaîne.

Il est clair que dans ce secteur, un industriel ne peut se permettre un faible taux de reproductibilité, et que toutes les précautions sont prises pour s'affranchir du bruit environnemental.

Ces tables, fort sophistiquées, peuvent même en quelque sorte "anticiper" le bruit extérieur si on porte à leur connaissance un spectre typique de la réponse du montage au bruit extérieur. Naturellement, ces tables sont extrêmement coûteuses (de l'ordre de 80000 € pour des performances en principe équivalentes à celles de notre dispositif d'isolation, cf chap. 2), et ce d'autant plus que l'on cherche à filtrer un bruit basse fréquence de très faible amplitude [Int03a, Int03b, Int03c, Fon05].

Par ailleurs, si les constructeurs de tels dispositifs indiquent la réponse de leurs instruments ainsi que ses fréquences de coupure, ils mentionnent rarement l'amplitude de la sollicitation externe (généralement réalisée au moyen de vibreurs) qui a permis d'obtenir une telle réponse. Or il s'agit là d'un point crucial. La fig. 2.3(ii) illustre bien ce point : le dispositif commercial utilisé [Fon05] annonce un filtrage du bruit dès 0.7 Hz qui n'a manifestement pas été obtenu dans les mêmes conditions de sensibilité que celles de notre expérience.

On peut bien évidemment citer l'industrie musicale, qui s'équipe naturellement de salles acoustiques aux murs aphoniques forts coûteuses afin d'atténuer toute perturbation acoustique, ainsi que les salles blanches dont s'équipe à nouveau l'industrie microélectronique afin de s'affranchir de toute pollution particulière.

Afin d'isoler tout montage de champs magnétiques extérieurs, l'industrie s'est depuis longtemps lancée dans la fabrication de cages de Faraday, dont les parois en acier inoxydable peuvent atteindre des épaisseurs de près d'un demi-mètre et des prix hors de portée de tout laboratoire de recherche public standard [Ets02].

De tels coûts se comprennent facilement en raison de la dépendance en $1/\sqrt{\nu}$ de l'épaisseur de peau δ du matériau utilisé pour réaliser les parois de la cage (cf Annexe A) : par exemple, si ces dernières sont en cuivre, $\delta = 6.52 \times 10^{-2}/\sqrt{\nu}$, soit 20.6 cm à 0.1 Hz.

Dans le domaine de la recherche, on peut citer les projets LIGO¹ et VIRGO², qui ont nécessité la réalisation d'une multitude de dispositifs d'isolation dans le but de détecter les ondes gravitationnelles émises par des systèmes d'étoiles binaires, afin de mettre indirectement en évidence la présence de trous noirs dans l'univers [Los01, CF95, OR94].

Etant donné le fort coût de ces dispositifs d'isolation actifs et passifs, un effort de recherche constant continue de s'exercer dans ce domaine tant par déficit que par manque de moyens [PF02].

Typiquement, les vibrations sismiques transmises par le sol dans un laboratoire de recherche vont du continu à la centaine de Hertz, et l'atténuation de ces dernières se fait traditionnellement en disposant le montage sur une table optique, dont les fréquences de résonance sont généralement de l'ordre du Hertz. On ne peut donc espérer filtrer le bruit pour des fréquences inférieures à ces dernières.

Il s'agit évidemment d'une solution bien adaptée pour des mesures à haute fréquence ; en revanche ces tables sont absolument inadaptées pour des mesures à basse fréquence, notamment voisine ou inférieure à l'Hertz. En effet, le bruit est généralement amplifié dans cette gamme de fréquences par les résonances de la table.

Comme nous l'avons mentionné en début de paragraphe, on complète en règle générale le dispositif d'isolation passif ainsi mis en place par des dispositifs actifs, généralement basés sur une contre-réaction : un capteur mesure le bruit transmis au montage, et des actionneurs mécaniques et / ou hydrauliques sont actionnés en conséquence afin de stabiliser le montage sur une position d'équilibre. C'est évidemment la rapidité de l'électronique de contre-réaction (son temps de réponse) ainsi que la qualité des actionneurs qu'elle active qui détermine les performances (et le coût) d'un tel système d'isolation.

Le principe est essentiellement le même pour isoler un montage de champs magnétiques extérieurs : une cage de Faraday écrante autant que possible le champ magnétique, et un dispositif actif se charge des composantes basse fréquence du champ résiduel transmis au montage [Ets02].

Ces dispositifs d'isolation actifs sont toutefois limités par le niveau de bruit de leurs capteurs et de leurs actionneurs. En outre, la calibration de ces dispositifs est en règle générale fort délicate.

Partant de ces considérations, nous proposons une technique de réduction du bruit, qui s'inspire du filtrage de Wiener, et qui prend le parti de ne pas chercher à stabiliser le montage sur une position d'équilibre, mais plutôt d'embarquer un détecteur sur le montage afin de mesurer le bruit transmis à ce dernier in situ, l'ensemble du montage étant au préalable isolé par les dispositifs passifs que nous avons détaillés au chapitre 2.

¹Projet américain.

²Projet franco-italien.

3.2 Filtrage de Wiener, de Kalman-Bucy et ondelettes

Dans la mesure où la technique de réduction du bruit que nous avons mise au point est en quelque sorte une forme dérivée du filtrage de Wiener adaptée à notre dispositif expérimental, je commencerai par exposer succinctement le filtrage de Wiener. Signalons que le thème général du débruitage de signaux aléatoires relève du traitement du signal, et constitue un domaine de recherche à part entière³.

Comme l'indiquent clairement les mesures que nous présentons plus loin au § 3.3.2, le bruit qui perturbe notre système est en règle générale non stationnaire. Naturellement, il existe pléthore de techniques de réduction du bruit, notamment des techniques à base d'ondelettes [MMOP03, Maï03], qui s'adaptent à un tel cas.

Néanmoins, ces techniques sophistiquées, notamment difficiles à mettre en œuvre expérimentalement et alourdissant considérablement le traitement des données, reposent le plus souvent sur des hypothèses très fortes sur le bruit en question, et sont donc peu robustes.

Je ne m'étendrai donc pas davantage sur le sujet et tenterai simplement de montrer comment nous pouvons tirer profit au maximum de la technique de réduction du bruit que nous proposons, en soulignant les hypothèses sur lesquelles elle repose, et en montrant comment ces dernières peuvent être affaiblies.

Le filtrage de Wiener date de 1942 [Wie42, BS50, ZR50, Dar58, Max87, Pap84, Lif81, BLP61] : Wiener s'était alors posé la question tout à fait générale de savoir s'il est possible de séparer deux signaux aléatoires $x(t)$ et $\varepsilon(t)$ liés par une relation fonctionnelle Φ telle que

$$X(t) = \Phi[x(t), \varepsilon(t)]. \quad (3.1)$$

La situation concrète qui vient naturellement à l'esprit est celle de la mesure d'une observable x , qui donne — comme c'est malheureusement souvent le cas — un signal bruité X . Dans ce cas, ε désigne un bruit et x le signal “utile” que l'on désire mesurer.

La forme précise de la relation (3.1) entre les signaux x et ε dépend évidemment du contexte envisagé : on sait, par exemple, que cette dernière est multiplicative dans le cas du parasitage des images cathodiques par un bruit (i.e. $X = x \times \varepsilon$).

Comme l'expérience le montrera au § 3.3.2, notre situation expérimentale correspond au cas d'un bruit additif : le signal mesuré X s'écrit

$$X(t) = x(t) + \varepsilon(t). \quad (3.2)$$

Nous supposerons en outre que les signaux x et ε sont stationnaires au deuxième ordre, ergodiques, centrés et réels⁴.

³Les références portant sur ce sujet sont assez dispersées dans la littérature ; bien qu'anciennes, les références [WS75, Wie42, BS50, ZR50, ZR52, Dar58, Kal60, KB61, Dav52, Boo52, Lee56, SF58, BJ65, SJ67, AT67, Kai68, Dem70, TK83, FTN95] sont particulièrement utiles.

⁴Cf n'importe quel ouvrage de traitement du signal pour la terminologie employée (cf [Max87, Pap84, BLF53, BLP61, BL63], par exemple).

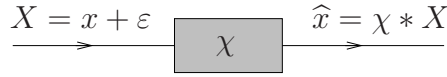


FIG. 3.1 – **Filtre de Wiener.** Le filtrage de Wiener consiste à construire un filtre linéaire, de réponse χ , qui permette d'extraire du signal bruité $X = x + \varepsilon$ un estimateur $\hat{x}$ du signal souhaité x , déterminé par la relation $\hat{x} = \chi * X$.

Le filtrage de Wiener, dont le principe est schématisé sur la fig.3.1, consiste à construire un filtre linéaire, de réponse $\chi(t)$ réelle et causale, qui permette d'extraire du signal bruité X un estimateur $\hat{x}$ du signal souhaité x , déterminé par la relation⁵

$$\hat{x}(t) = (\chi * X)(t). \quad (3.3)$$

Le critère qui permet de réaliser un tel filtre est donné par la minimisation de l'écart quadratique moyen $\Delta = E([\chi * X - x]^2)$ entre l'estimateur $\hat{x}$ du signal souhaité x et ce dernier⁶. D'après la relation (3.3), l'écart quadratique moyen Δ a pour expression

$$\begin{aligned} \Delta = & \int \chi(t_1) \chi(t_2) E[X(t - t_1) X(t - t_2)] dt_1 dt_2 + \\ & - 2 \int \chi(t') E[x(t') X(t - t')] dt' + E[x^2(t)], \end{aligned} \quad (3.4)$$

ce qui peut s'écrire au moyen des fonctions de corrélation $\Gamma_X(\tau) = E[X(t) X(t - \tau)]$ et $\Gamma_{xX}(\tau) = E[x(t) X(t - \tau)]$

$$\Delta = \int \chi(t_1) \chi(t_2) \Gamma_X(t_1 - t_2) dt_1 dt_2 - 2 \int \chi(t') \Gamma_{xX}(t') dt' + \Gamma_x(0). \quad (3.5)$$

La minimisation de l'écart quadratique moyen Δ s'effectue en annulant sa première variation [GF63]

$$\delta\Delta = -2 \int \left[\Gamma_{xX}(t_1) - \int \chi(t_2) \Gamma_X(t_1 - t_2) dt_2 \right] \delta\chi(t_1) dt_1, \quad (3.6)$$

ce qui conduit au résultat suivant⁷ :

$$\Gamma_{xX}(t) - (\chi * \Gamma_X)(t) = 0 \iff S_{xX} - \tilde{\chi} S_X = 0. \quad (3.7)$$

Ce résultat est tout a fait général : il dépend pas de la forme précise de la relation Φ (3.1) qui lie les signaux x et ε . En explicitant $X = x + \varepsilon$, nous trouvons

$$\tilde{\chi} = \frac{S_x + S_{x\varepsilon}}{S_x + S_\varepsilon + 2\text{Re } S_{x\varepsilon}}. \quad (3.8)$$

⁵Dans ce chapitre, $\hat{x}$ (avec un chapeau large) désigne l'estimateur du signal souhaité x et non sa transformée de Fourier (notée $\hat{x}$).

⁶ $E(X)$ et $\langle X \rangle$ désignent l'espérance mathématique de la variable aléatoire X .

⁷ $\Gamma_X \xrightarrow{\mathcal{F}} S_X$ et $\Gamma_{xX} \xrightarrow{\mathcal{F}} S_{xX}$, où S_X et S_{xX} désignent les densités spectrales d'énergie usuelles.

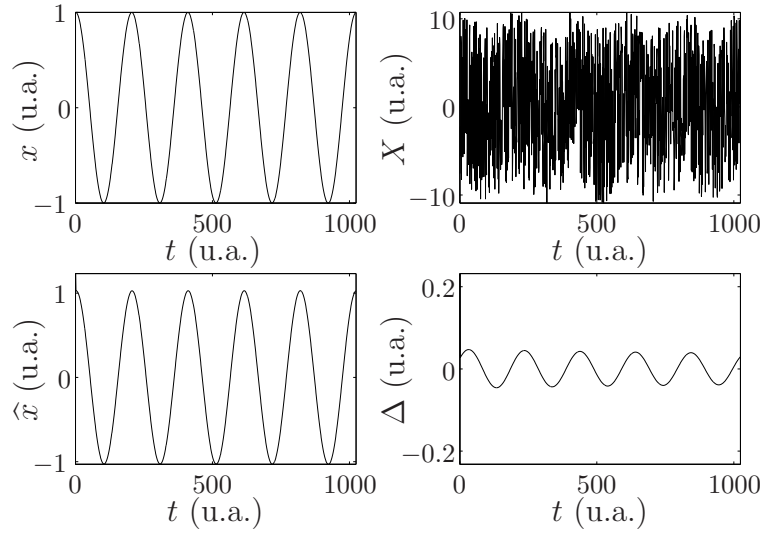


FIG. 3.2 – **Filtrage de Wiener : test numérique (i)**. Le signal utile $x(t) = \cos 2\pi\nu_0 t$ est “noyé” dans un bruit blanc gaussien ε de variance $\sigma^2 \simeq 33.3$.

Cette expression se simplifie si les signaux x et ε ne sont pas corrélés⁸ : dans ce cas, la réponse du filtre est donnée par le rapport

$$\tilde{\chi} = \frac{S_x}{S_x + S_\varepsilon}. \quad (3.9)$$

La réponse ainsi obtenue n’est pas causale en règle générale. L’étape suivante du calcul consiste donc à rendre le filtre causal, et complique singulièrement les calculs ; nous ne les développerons pas davantage (cf [Pap84], par exemple).

En revanche, nous pouvons tester numériquement les relations (3.3) et (3.9) en imposant x et ε , qui peuvent être des signaux aléatoires de distributions diverses et variées (uniforme, bruit blanc, bruit coloré, etc.) et / ou simplement des signaux périodiques.

Un bon indicateur de la reconstruction du signal x sera la déviation $\Delta(t) = \hat{x}(t) - x(t)$ de l’estimateur $\hat{x}$, construit sur la base des relations (3.3) et (3.9), par rapport au signal utile x .

Un autre indicateur de la qualité de la reconstruction du signal x sera le rapport $\Lambda = \sqrt{\langle \Delta^2 \rangle / \langle x^2 \rangle}$ de l’écart quadratique moyen de Δ par celui de x , dont on s’attend à ce que $\Lambda \sim 1/\sqrt{N}$ pour N suffisamment grand⁹, où N désigne le nombre de réalisations sur lequel les densités spectrales S_x et S_ε sont calculées.

Les figs.3.2 et 3.3 comparent le signal utile x , qui est une fonction oscillante ou un produit de fonctions oscillantes, avec son estimateur $\hat{x}$ tiré des relations (3.3) et (3.9). Dans chaque cas, le bruit ε est un bruit blanc gaussien qui “noie” complètement le signal utile x , comme on peut le voir sur les séries de X .

⁸C’est-à-dire si $\Gamma_{x\varepsilon} = 0$, auquel cas $S_{x\varepsilon} = 0$.

⁹En vertu du théorème-limite central [JP03].

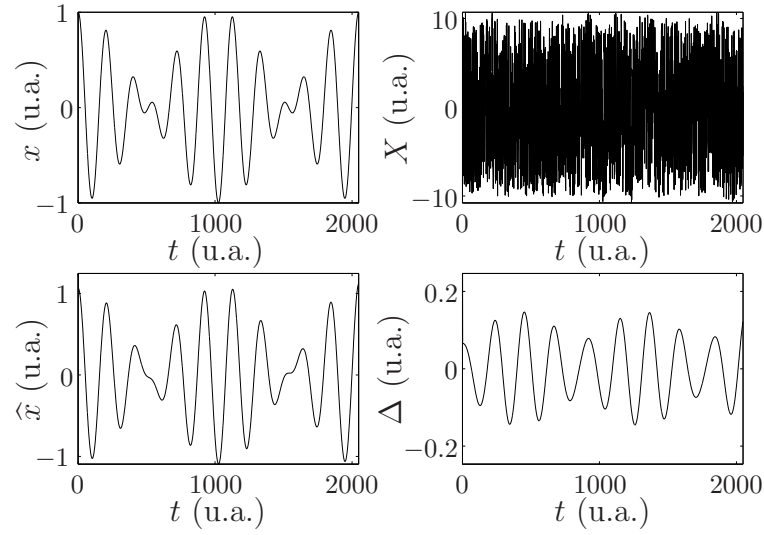


FIG. 3.3 – **Filtrage de Wiener : test numérique (ii)**. Le signal utile $x(t) = \cos(2\pi\nu_0 t) \cos(20\pi\nu_0 t)$ est “noyé” dans un bruit blanc gaussien ε de variance $\sigma^2 \simeq 33.3$.

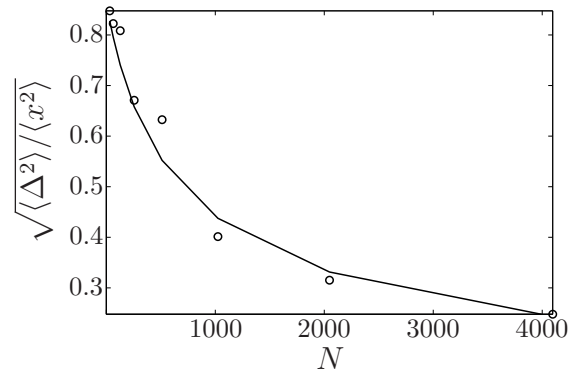


FIG. 3.4 – **Filtrage de Wiener : test numérique (iii)**. Le signal utile $x(t) = \cos 2\pi\nu_0 t$ est “noyé” dans un bruit blanc gaussien ε de variance $\sigma^2 \simeq 33.3$. Nous faisons varier le nombre de réalisations N sur lequel sont calculées les densités spectrales S_x et S_ε . L’ajustement de Λ par $1/\sqrt{N}$ est représenté par la ligne continue.

S'il s'agit d'une situation simplifiée à l'extrême, il faut toutefois remarquer que la reconstruction du signal utile est excellente dans chaque cas, en dépit du fait que le bruit ε "noie" complètement ce dernier. En outre, le rapport Λ se comporte bien en $1/\sqrt{N}$, comme nous nous y attendions (cf fig. 3.4).

Il est clair qu'en pratique le filtrage de Wiener est inapplicable sous la forme (3.9), puisque la mesure ne donne évidemment accès qu'à des estimateurs de X et ε . En pratique, on détermine la réponse du filtre de Wiener (si x et ε ne sont pas corrélés) d'après la relation

$$\tilde{\chi} = \frac{S_X - S_\varepsilon}{S_X}. \quad (3.10)$$

Pour mettre en œuvre le filtrage de Wiener, il faut donc (i) soit disposer de deux mesures indépendantes des signaux X et ε , (ii) soit faire des hypothèses supplémentaires sur le bruit ε , dont les propriétés statistiques sont a priori inconnues si l'on ne dispose que de la mesure de X .

Tandis qu'en règle générale des hypothèses diverses et variées sont faites sur la nature du bruit, nous verrons au § 3.3 que notre technique de réduction du bruit exploite au maximum la première alternative, en adaptant la forme (3.10) à notre dispositif expérimental.

Signalons enfin que la réponse obtenue (3.10) est tributaire de l'hypothèse de stationnarité des signaux x et ε (d'ailleurs, c'est presque la seule hypothèse que nous ayons faite avec l'additivité du bruit ε , l'ergodicité n'étant pas réellement nécessaire¹⁰).

Comme nous le verrons au § 3.3.2, nos mesures indiquent clairement que dans nos expériences le bruit ε n'est pas stationnaire. Plutôt que d'adopter des formes de filtrage adaptées au cas de signaux aléatoires non stationnaires, comme le filtrage de Kalman-Bucy [Kal60, KB61, Lif81, Pap84], qui étend le filtrage de Wiener au cas non stationnaire, nous montrerons qu'il est possible d'étendre astucieusement la forme adaptée de (3.10) au cas non stationnaire.

Voyons maintenant comment nous avons adapté le filtrage de Wiener à notre dispositif expérimental.

3.3 Technique de réduction du bruit

Rappelons que nous désirons mesurer le déplacement x dû aux fluctuations thermiques d'un oscillateur mécanique à l'équilibre. Pour ce faire, nous avons tenté de minimiser au maximum l'influence du bruit environnemental ε en (i) réalisant un dispositif complet d'isolation du montage (cf § 2.1.2) et (ii) en optimisant autant que possible le rapport signal-sur-bruit des fluctuations thermiques du système à l'équilibre (cf § 2.3.2).

Néanmoins, il s'est avéré que les précautions (i) et (ii) ne sont pas suffisantes en règle générale pour s'affranchir du bruit extérieur ε . L'influence du bruit ε sur notre

¹⁰En cas d'ergodicité, $E(X)$ et $\langle X \rangle$ désignent indifféremment la moyenne d'ensemble $\int X dP(X)$ ou la moyenne temporelle $\bar{X} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau X(t) dt$; si ce n'est pas le cas, il s'agit d'une moyenne temporelle.

mesure est certes minimisée, mais une contribution résiduelle est manifestement toujours transmise au système dans la gamme de fréquences étudiée, notamment à basse fréquence.

Nous nous plaçons donc dans la situation où le déplacement mesuré s'écrit en réalité $X = x + O(\varepsilon)$, où le déplacement “thermique” x est manifestement stationnaire si le système fluctue à l'équilibre.

Dans ce cas, il est clair qu'on ne saurait tirer de la seule mesure de X la moindre information statistique sur le bruit ε . Nous ne pouvons donc pas utiliser directement le filtrage de Wiener sous la forme (3.10), à moins d'émettre “en aveugle” des hypothèses supplémentaires sur le bruit ε . C'est évidemment une alternative peu réaliste, d'autant, comme on le verra au § 3.3.2, que le bruit ε est non stationnaire. Nous proposons donc la solution suivante.

3.3.1 Principe

Nous reprenons l'analyse du filtrage de Wiener esquissée au § 3.2 : nous désirons réaliser une mesure du déplacement x , qui se couple — comme c'est malheureusement souvent le cas — avec un bruit environnemental ε . Il en résulte que le signal mesuré ne correspond, en règle générale, aucunement au signal souhaité x mais à une combinaison complexe de x et du bruit ε .

Si le bruit ε est additif, le signal X mesuré par l'expérimentateur s'écrit

$$X(t) = x(t) + \varepsilon(t). \quad (3.11)$$

Nous ferons en outre les hypothèses suivantes : (i) les signaux x et ε ne sont pas corrélés, (ii) les signaux x et ε sont stationnaires.

Comme on le verra, cette dernière hypothèse peut être affaiblie. Par ailleurs, on peut supposer que les signaux x et ε sont ergodiques, mais cela n'est pas essentiel (d'autant plus qu'en pratique c'est une condition rarement vérifiée) et ne modifie en rien le résultat qui est obtenu plus loin.

Imaginons qu'une autre mesure, réalisée en même temps que celle de X , permette de mesurer le bruit ε . Nous verrons au § 3.3.2 comment cela peut être réalisé expérimentalement ; l'idée à retenir est qu'en pratique nous disposons d'un second système de détection qui délivre un signal $\varepsilon_{\text{mes}}(t)$.

Si le bruit ε est de faible amplitude, ε_{mes} et ε dépendent linéairement l'un de l'autre (régime de la réponse linéaire) ; autrement dit, il existe une hypothétique fonction réponse χ , a priori inconnue de nous¹¹, telle que

$$\hat{\varepsilon}_{\text{mes}}(\omega) = \hat{\chi}^{-1}(\omega) \hat{\varepsilon}(\omega). \quad (3.12)$$

Noter qu'aucune hypothèse n'est faite sur χ qui, encore une fois, est a priori inconnue de nous. Ceci étant, le signal utile x peut s'écrire

$$\hat{x} = \hat{X} - \hat{\chi} \hat{\varepsilon}_{\text{mes}}. \quad (3.13)$$

¹¹Nous ne connaissons en effet que le bruit ε_{mes} transmis au système.

Si nous supposons que ce dernier et le bruit mesuré ε_{mes} ne sont pas corrélés, c'est-à-dire si

$$\langle x \varepsilon_{\text{mes}}^* \rangle = 0, \quad (3.14)$$

la réponse χ peut s'exprimer simplement comme le rapport (mesurable)

$$\hat{\chi} = \frac{\langle \hat{X} \hat{\varepsilon}_{\text{mes}}^* \rangle}{\langle |\hat{\varepsilon}_{\text{mes}}|^2 \rangle}. \quad (3.15)$$

Si x et ε_{mes} ne sont pas corrélés, nous sommes donc conduits au résultat suivant : à partir de la seule mesure simultanée de X et ε_{mes} , nous pouvons déterminer le signal utile x ainsi que son spectre $\langle |\hat{x}|^2 \rangle$

$$x(t) = X(t) - (\chi * \varepsilon_{\text{mes}})(t) \implies \langle |\hat{x}|^2 \rangle = \langle |\hat{X}|^2 \rangle - |\hat{\chi}|^2 \langle |\hat{\varepsilon}_{\text{mes}}|^2 \rangle, \quad (3.16)$$

où $\hat{\chi}$ est donnée par (3.15).

Puisque nous avons anticipé sur les mesures que nous présentons plus loin (cf § 3.3.2) en annonçant que le bruit ε est non stationnaire dans nos expériences, voyons comment on peut affaiblir l'hypothèse (ii) de stationnarité des signaux.

Supposons à cet effet que $\hat{X}$, $\hat{\varepsilon}_{\text{mes}}$ et $\hat{\chi}$ sont des fonctions lentement variables du temps, sur un intervalle de temps caractéristique τ . Il est clair que si l'on effectue les moyennes $\langle \cdot \rangle$ dans les relations (3.15) et (3.16) sur des intervalles de temps $\delta\tau \ll \tau$, ces dernières relations ne perdront rien de leur validité, du fait de la quasi-stationnarité de $\hat{X}$, $\hat{\varepsilon}_{\text{mes}}$ et $\hat{\chi}$ sur des intervalles de longueur $\delta\tau$.

Ainsi, notre méthode s'accommode aussi bien du cas stationnaire que du cas non stationnaire ; dans ce dernier cas, la réponse $\hat{\chi}$ (3.15) doit être considérée comme une variable dynamique.

Le résultat obtenu appelle plusieurs remarques. En règle générale, le signal construit d'après les relations (3.15) et (3.16) donnera seulement un estimateur $\hat{x}$ du signal souhaité x , et pourra différer sensiblement de ce dernier, par exemple du fait des erreurs expérimentales de mesure (qui sont inévitables).

Notamment, une telle source d'erreur peut être le bruit introduit par les détecteurs et les amplificateurs de l'électronique de mesure : ces derniers sont en effet susceptibles d'introduire un bruit additif supplémentaire $\eta(t)$ dans l'équation de départ (3.11).

A nouveau, nous pouvons (raisonnablement) supposer que ce bruit η n'est pas corrélé avec x et ε_{mes} , de sorte que l'estimateur $\hat{x}$ s'écrira en définitive $\hat{x}(t) = x(t) + \eta(t)$.

Une parade à ce bruit supplémentaire consiste évidemment à se munir d'une électronique de faible bruit, de façon à minimiser autant que possible η .

En réalité, la principale source d'erreur dans la détermination de l'estimateur $\hat{x}$, dans le cas où le bruit ε n'est pas stationnaire, réside dans le nombre fini N d'échantillons (de réalisations) que l'on peut moyenner sur un intervalle de temps $\delta\tau$ afin de calculer les moyennes $\langle \cdot \rangle$ des relations (3.15) et (3.16).

En effet, si l'astuce pour contourner le caractère non stationnaire du bruit ε consiste à effectuer ces moyennes sur des intervalles de temps $\delta\tau \ll \tau$ (sur lesquels le bruit est quasi-stationnaire), il est toutefois nécessaire que les variations lentes du bruit aient

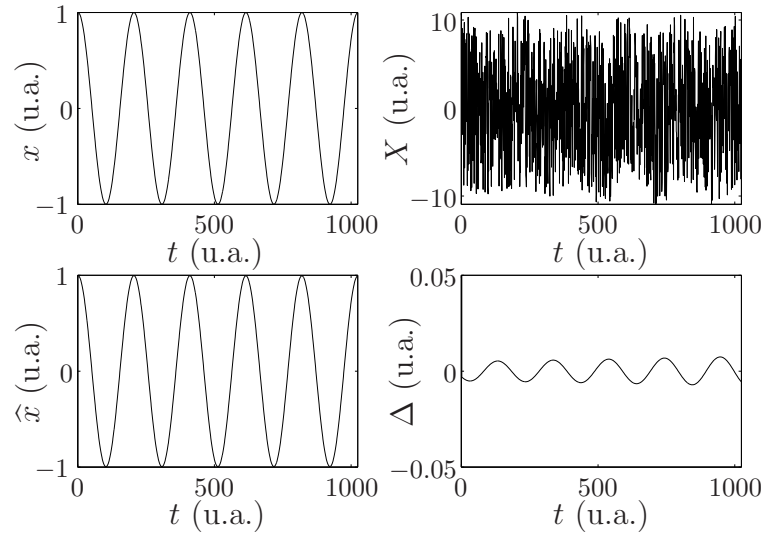


FIG. 3.5 – **Test numérique (i).** Le signal utile $x(t) = \cos 2\pi\nu_0 t$ est “noyé” dans un bruit blanc gaussien ε_{mes} de variance $\sigma^2 \simeq 33.3$.

lieu sur un temps caractéristique τ suffisamment grand afin que les moyennes calculées sur les intervalles de temps $\delta\tau \ll \tau$ aient un sens.

Remarquons enfin que la reconstruction du signal utile x est optimale quand les amplitudes respectives de x et ε_{mes} sont sensiblement du même ordre de grandeur : autrement dit, quand nous avons une information optimale sur le signal utile que nous désirons mesurer et sur le bruit transmis au système (nous verrons au § 3.3.2 comment cela peut être réalisé en pratique).

Avant de présenter un cas réel d’application de cette technique, testons-la numériquement en imposant x et ε_{mes} , qui peuvent être des signaux aléatoires de distributions diverses et variées (uniforme, bruit blanc, bruit coloré, etc.) et / ou simplement des signaux périodiques.

Un bon indicateur de la reconstruction du signal x sera la déviation $\Delta(t) = \hat{x}(t) - x(t)$ de l’estimateur $\hat{x}$, calculé d’après les relations (3.15) et (3.16), par rapport au signal utile x .

Un autre indicateur de la qualité de la reconstruction du signal x sera le rapport $\Lambda = \sqrt{\langle \Delta^2 \rangle} / \langle x^2 \rangle$ de l’écart quadratique moyen de Δ par celui de x , dont on s’attend à ce que $\Lambda \sim 1/\sqrt{N}$ pour N suffisamment grand¹².

Les figs. 3.5, 3.6, 3.7 et 3.8 comparent le signal utile x , qui est une successivement une fonction oscillante, un produit de fonctions oscillantes, un bruit blanc gaussien et une somme de fonctions oscillantes, avec son estimateur $\hat{x}$ tiré des relations (3.15) et (3.16). Dans chaque cas, le bruit ε_{mes} est un bruit blanc gaussien qui “noie” complètement le signal utile x , comme on peut le voir sur les séries de X .

S’il s’agit d’une situation stationnaire simplifiée à l’extrême, il faut toutefois remar-

¹²En vertu du théorème-limite central [JP03].

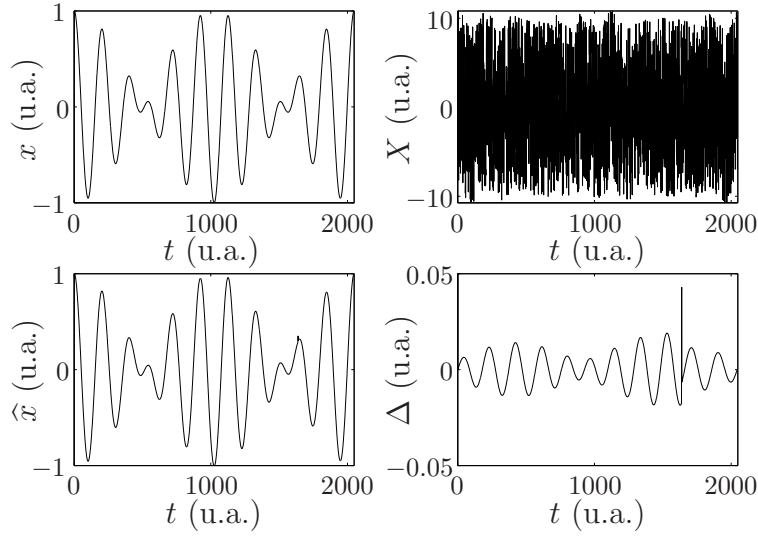


FIG. 3.6 – **Test numérique (ii).** Le signal utile $x(t) = \cos(2\pi\nu_0 t) \cos(20\pi\nu_0 t)$ est “noyé” dans un bruit blanc gaussien ε_{mes} de variance $\sigma^2 \simeq 33.3$.

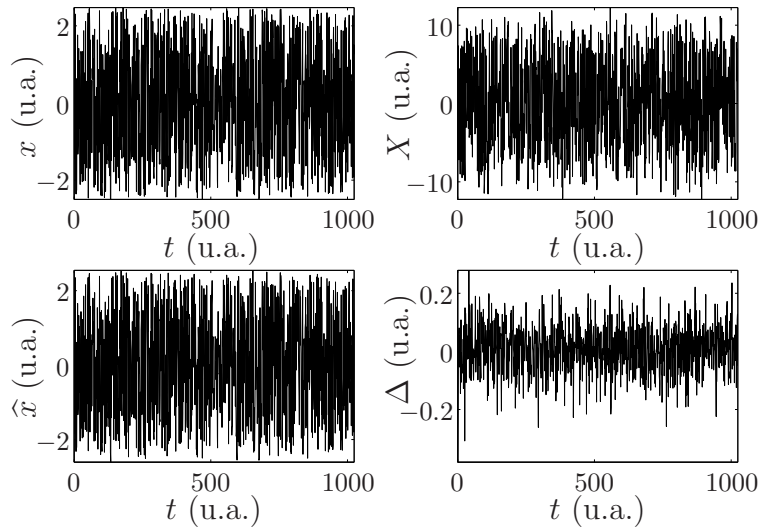


FIG. 3.7 – **Test numérique (iii).** Le signal utile x et le bruit mesuré ε_{mes} sont tous deux des bruits blancs gaussiens de variances respectives $\sigma^2 \simeq 2.1$ et $\sigma^2 \simeq 33.3$.

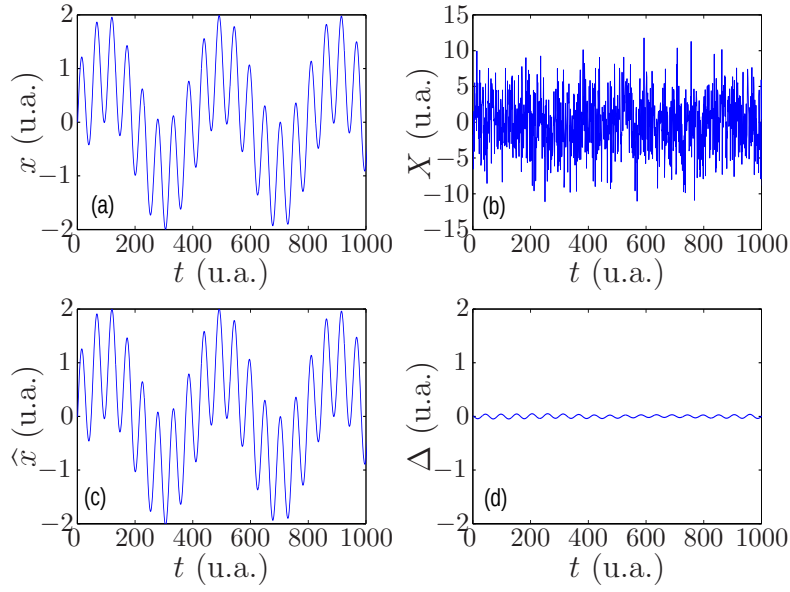


FIG. 3.8 – **Test numérique (iv)**. Le signal utile $x(t) = \sin \frac{2\pi}{51}t + \sin \frac{2\pi}{400}t$ est “noyé” dans un bruit blanc gaussien ε_{mes} de variance $\sigma^2 \simeq 4$.

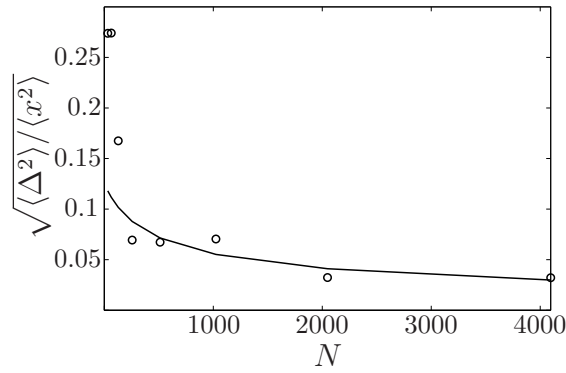


FIG. 3.9 – **Test numérique (v)**. Le signal utile $x(t) = \cos 2\pi\nu_0 t$ est “noyé” dans un bruit blanc gaussien ε_{mes} de variance $\sigma^2 \simeq 33.3$. On fait varier le nombre de réalisations N sur lequel sont calculées les moyennes $\langle \cdot \rangle$ des relations (3.15) et (3.16). L’ajustement de Λ par $1/\sqrt{N}$ est représenté par la ligne continue.

quer que la reconstruction du signal utile est excellente dans chaque cas, en dépit du fait que le bruit ε_{mes} “noie” complètement ce dernier. En outre, le rapport Λ se comporte bien en $1/\sqrt{N}$, comme nous nous y attendions (cf fig. 3.9).

Par ailleurs, on remarquera que cette technique de réduction de bruit est sensiblement plus efficace que le filtrage de Wiener (cf § 3.2) : en effet, les figs. 3.2 et 3.3 présentent des déviations Δ beaucoup plus fortes que celles des figs. 3.5 et 3.6. (Dans notre test numérique du filtrage de Wiener, nous n’avons pas reporté les résultats obtenus lorsque x et ε sont tous deux des bruits, les résultats obtenus n’étant pas satisfaisants.)

En outre, les figs. 3.4 et 3.9 mettent clairement en évidence une convergence plus rapide de la déviation relative moyenne Λ pour notre technique de réduction du bruit.

Nous disposons donc a priori d’une technique de réduction du bruit efficace, qui vient compléter le dispositif d’isolation du montage ainsi que l’optimisation du rapport signal-sur-bruit des fluctuations thermiques du système.

Plutôt que de générer numériquement des signaux aléatoires non stationnaires afin de tester cette technique, voyons comment nous l’avons intégrée au dispositif expérimental, et les résultats qu’elle donne.

3.3.2 Application à la mesure de fluctuations thermiques

La technique de réduction du bruit exposée dans le paragraphe précédent n’est applicable en pratique que si l’on dispose de deux mesures indépendantes : d’une part le signal bruité X , et d’autre part le bruit mesuré ε_{mes} , qui traduit la réponse du système physique que nous désirons étudier au bruit extérieur ε . En outre, ces deux mesures doivent être simultanées si le bruit est non stationnaire.

Mise en œuvre de la technique de réduction du bruit

Revenons à nos expériences de mesure des fluctuations thermiques d’un oscillateur mécanique amorti (cf chap. 2). Nous avons mentionné à plusieurs reprises dans les paragraphes précédents que toutes les précautions ont été prises pour favoriser au maximum la mesure des fluctuations thermiques de l’oscillateur à l’équilibre : outre le dispositif d’isolation du montage que nous avons réalisé, nous avons optimisé autant que possible le rapport signal-sur-bruit Λ des fluctuations thermiques du système à l’équilibre [cf relations (2.21), (2.23) et (2.26)].

Une conséquence directe de cette optimisation du système est que le déplacement mesuré s’écrit en réalité $X = x + O(\varepsilon)$, où le déplacement “thermique” x est manifestement stationnaire si le système fluctue à l’équilibre. Dans ces conditions, il est clair qu’on ne saurait tirer de la seule mesure de X une information suffisante sur le bruit ε .

En outre, si l’on désire mettre en évidence une forme de non stationnarité du déplacement x (une intermittence, par exemple¹³), cela est manifestement impossible

¹³A ce sujet, voir les mesures diélectriques de L. Buisson dans le cadre du vieillissement des matériaux amorphes [Bui03].

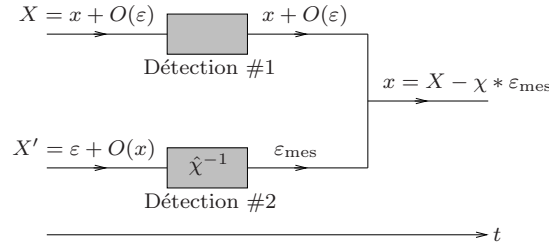


FIG. 3.10 – Mise en œuvre de la technique de réduction du bruit.

à partir de la seule mesure de X si le bruit ε est non stationnaire.

Dans tous les cas, il faut donc une mesure fiable du bruit ε_{mes} transmis au système si l'on tient à exploiter au maximum la technique de réduction du bruit. La tactique que nous adoptons, représentée sur la fig. 3.10, consiste grosso modo à corrélérer deux mesures indépendantes et simultanées, l'une étant essentiellement sensible aux fluctuations thermiques de l'oscillateur (x), l'autre aux effets du bruit extérieur transmis à l'oscillateur (ε_{mes}).

Pour mettre en œuvre notre technique de réduction du bruit, il suffit donc de réaliser un oscillateur “jumeau” de l'oscillateur “thermique”, qui soit essentiellement sensible aux perturbations aléatoires du bruit transmises à l'oscillateur “thermique” (nous indiquons plus loin comment cela est réalisé). Il est nécessaire que cet oscillateur “jumeau” soit similaire à l'oscillateur “thermique”, afin de détecter précisément le bruit qui est transmis à ce dernier ; en d'autres termes, ces deux oscillateurs doivent qualitativement avoir la même fonction réponse.

En quelque sorte, il nous faut un sismographe haute précision, placé au voisinage immédiat de l'oscillateur “thermique” afin de contrer toute éventuelle non localité du bruit (c'est un point que nous avons passé sous silence jusqu'ici, et que nous ne détaillerons pas davantage, mais qui peut jouer un rôle non négligeable¹⁴).

Remarquons que nous ne tentons pas de stabiliser le système au moyen d'un dispositif d'isolation actif hautement sophistiqué [Int03a, Int03b, Int03c, Fon05], mais simplement de mesurer le bruit résiduel transmis au système, une fois le système isolé du mieux que l'on peut.

Le rapport signal-sur-bruit (2.26), qui varie proportionnellement à la viscosité du système et en raison inverse de la masse de ce dernier, nous indique que nous pouvons réaliser un tel sismographe en fabriquant un oscillateur identique en tous points à l'oscillateur “thermique”, à ceci près que sa masse (son inertie) doit être importante et que le matériau dans lequel il est réalisé doit être le moins dissipatif possible.

Il suffira donc, par exemple, de coller une masse de quelques grammes sur la face arrière du miroir solidaire du levier en flexion (cas de l'oscillateur en flexion, cf fig. 2.9), ou du fil de torsion (cas de l'oscillateur en torsion, cf fig. 2.10) du sismographe, le levier en flexion ou le fil de torsion étant réalisé dans un métal peu dissipatif (aluminium,

¹⁴Auquel cas une théorie plus complète, si toutefois elle existe, consisterait à considérer le bruit $\varepsilon(t)$ dont il est question aux §§ 3.2 et 3.3.1 comme une fonction aléatoire $\varepsilon(\mathbf{x}, t)$ de l'espace et du temps.

inox ou laiton). A vue de nez, cela sera amplement suffisant si l'on se rappelle que la masse de l'oscillateur "thermique" est de l'ordre de 10^{-3} g : avec quelques grammes, le rapport signal-sur-bruit se dégrade d'au moins trois ordres de grandeur.

Si l'on augmente ainsi la masse, la fréquence de résonance ν'_0 du sismographe diminue grosso modo d'un facteur 30 par rapport à celle de l'oscillateur "thermique" ν_0 . Or les oscillateurs dont il est question sont précisément sensibles au bruit environnemental pour des fréquences inférieures ou égales à leur fréquence de résonance (naturellement, cette sensibilité est maximale au voisinage de leur fréquence de résonance).

Il en résulte que si $\nu_0 \sim 200$ Hz, on aura $\nu'_0 \sim 10$ Hz, et que la détection du bruit par le sismographe risque d'être relativement peu efficace aux fréquences $\nu \gg \nu'_0$, c'est-à-dire pour $\nu \ll \nu_0$: dans ce cas, la détection du bruit risque d'être inefficace.

Il sera donc préférable de réaliser un sismographe tel que $\nu'_0 \gtrsim \nu_0$ (voire $\nu'_0 \gg \nu_0$) de façon à détecter efficacement le bruit transmis au système dans la gamme de fréquences $[0, \nu_0]$ Hz : l'oscillateur "sismique" n'aura donc pas les mêmes dimensions que l'oscillateur "thermique".

Néanmoins, l'expérience a montré que ce dernier point n'est pas essentiel (nous expliquerons pourquoi). En outre, elle a montré que le sismographe pouvait toujours être un oscillateur en flexion, indépendamment de la configuration de l'oscillateur "thermique" (flexion ou torsion) : afin que la réduction du bruit soit efficace, il n'est donc pas nécessaire de réaliser un sismographe en torsion, dont la fabrication est nettement plus compliquée (ainsi que celle de son support).

Dans le même ordre d'idées, nous nous sommes aperçus que cette technique est tout aussi efficace si le système étudié est immergé dans un fluide tandis que ce n'est pas le cas du sismographe.

Réalisation expérimentale

La fig. 3.11 indique comment nous avons mis en œuvre la technique de réduction du bruit dans le cas d'un oscillateur en flexion (la configuration représentée s'adapte aussi au cas d'un oscillateur en torsion).

L'oscillateur "thermique" est constitué d'un levier en PMMA¹⁵ d'épaisseur $b = 125 \mu\text{m}$, largeur $a \simeq 1$ mm et longueur $l \simeq 13.5$ mm ; le miroir collé à son extrémité a une masse de l'ordre de $m_m \lesssim 10^{-3}$ g, de sorte que la fréquence de résonance à vide du système est de l'ordre de $\nu_0 \simeq 100$ Hz.

Dans ce cas, nous pourrions négliger toute dépendance de E'' (ou de k'') vis-à-vis de la fréquence dans la gamme de fréquences étudiée, à savoir $[0, 100]$ Hz, et nous aurons $E'' = \gamma E' = 2 \times 10^7$ Pa avec $\gamma \simeq 10^{-2}$ [MRW91].

Afin de bien mettre en évidence la nécessité de la technique de réduction du bruit, donnons un ordre de grandeur du déplacement de l'oscillateur à basse fréquence : à 1 Hz, nous avons $\sqrt{\langle |\tilde{x}(1 \text{ Hz})|^2 \rangle} \simeq 10^{-11} \text{m} / \sqrt{\text{Hz}}$. Il s'agit donc d'un signal d'amplitude extrêmement faible, et il est plus que probable que le bruit environnemental, toujours présent à ce niveau de sensibilité, viendra perturber une telle mesure.

¹⁵ $E'_{\text{PMMA}} = 2.2 \times 10^9$ Pa à température ambiante.

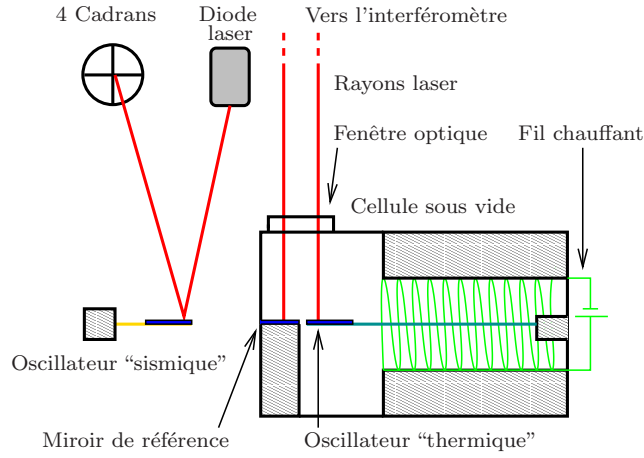


FIG. 3.11 – **Configuration expérimentale adoptée pour mettre en œuvre la technique de réduction du bruit.** La détection du déplacement thermique est effectuée au moyen de l’interféromètre différentiel tandis que la détection du bruit transmis au système est effectuée au moyen d’un capteur à quatre cadrans.

C’est d’ailleurs ce que met clairement en évidence plus loin la fig. 3.12, où sont représentés le spectre de fluctuation “brut” de X , sa prédiction tirée du TFD [cf (2.17)], ainsi que la ligne de bruit de l’interféromètre.

Un calcul de l’ordre de grandeur de l’accélération résiduelle du plateau sur lequel reposent l’interféromètre ainsi que l’oscillateur donne une accélération voisine de 10^{-8} m s^{-2} à 1 Hz et 10^{-7} m s^{-2} à 100 Hz : clairement, il s’agit de valeurs trop faibles pour qu’on puisse espérer les détecter avec des accéléromètres standards.

Nous disposons donc un oscillateur “sismique” au voisinage immédiat de l’oscillateur “thermique” : ces derniers sont séparés sur une distance $\lesssim 1 \text{ cm}$. En règle générale, le sismographe sera constitué d’un levier en laiton d’épaisseur $\sim 125 \mu\text{m}$, largeur $\sim 1 \text{ cm}$ et longueur $\sim 2 \text{ cm}$. Nous collons une masse sur la face arrière du miroir solidaire du levier : la masse totale du système vaut $m \simeq 1.3 \text{ g}$ et sa fréquence de résonance $\nu'_0 \simeq 20 \text{ Hz}$.

Nous expliquons plus loin les contraintes expérimentales qui ont imposé un tel choix et comment on peut s’en affranchir. Nous avons réalisé le sismographe en laiton afin qu’il ne soit pas sensible aux effets du champ magnétique du dispositif de forçage de l’oscillateur “thermique”.

Une diode laser (de longueur d’onde et de puissance respectives 633 nm et 9 mW, Imatronic LDM145) illumine le miroir du sismographe, et le rayon réfléchi est collecté par un détecteur à quatre cadrans. Ce dernier est connecté à une électronique de conditionnement qui délivre le bruit transmis à l’oscillateur ε_{mes} .

La sensibilité de ce détecteur à quatre cadrans est en fait le facteur limitant pour la mesure de ε_{mes} . En effet, ce dernier détecte une accélération résiduelle du plateau sur lequel reposent l’interféromètre ainsi que l’oscillateur allant jusqu’à $\sim 10^{-7} \text{ m s}^{-2}$, ce qui est toutefois suffisant, comme on le verra, pour détecter le bruit transmis au

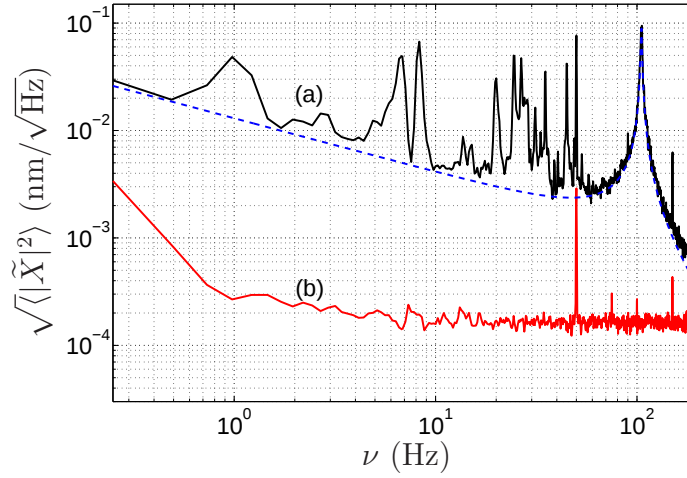


FIG. 3.12 – **Spectre de fluctuation sans réduction du bruit.** La courbe (a) représente $\sqrt{\langle |\tilde{X}|^2 \rangle}$ (ligne continue) ainsi que sa prédiction tirée du TFD [en pointillés, cf (2.17)], tandis que la courbe (b) représente la ligne de bruit de l'interféromètre.

système ε_{mes} .

C'est notamment cette sensibilité du détecteur qui oriente (contraint) notre choix de la fréquence de résonance ν'_0 du sismographe : en effet, le quatre cadrans est quasiment insensible à ε_{mes} pour $\nu'_0 \gtrsim \nu_0$, et le choix optimal sera en règle générale $\nu'_0 \simeq 20$ Hz.

Une amélioration possible du dispositif de détection du bruit consiste naturellement à réaliser un second interféromètre différentiel muni d'une électronique de conditionnement de faible bruit, auquel cas nous pourrions effectivement choisir $\nu'_0 \gtrsim \nu_0$.

Cela ne sera en fait possible que si ce dernier est alimenté par un laser de même qualité que celui de l'interféromètre "primaire", afin que les deux dispositifs de mesure aient la même sensibilité. (Il est clair que la diode laser ne se caractérise absolument pas par les mêmes performances de stabilité que le laser He-Ne Melles Griot que nous utilisons pour mesurer les fluctuations thermiques de l'oscillateur.)

Nous avons réalisé le second interféromètre, mais conservé la diode laser qui l'alimente, et l'expérience a montré que nous pouvions alors aller jusqu'à $\nu'_0 \sim 50$ Hz pour une détection optimale du bruit ε_{mes} .

Les mesures que nous présentons dans ce qui suit ont été obtenues avec la configuration expérimentale qu'indique la fig. 3.11. En dépit des contraintes manifestes qu'impose l'utilisation du détecteur à quatre cadrans et de la diode laser, nous allons montrer que les résultats obtenus sont excellents (naturellement, ils le sont aussi si l'on améliore le dispositif de détection du bruit comme nous l'avons indiqué plus haut).

Signalons au passage qu'il n'est pas nécessaire de calibrer le dispositif de détection du bruit, comme l'indiquent les relations (3.15) et (3.16).

La fig. 3.13 reporte le résultat de la mesure du bruit ε_{mes} par le détecteur à quatre cadrans. On peut remarquer qu'il s'agit d'un bruit qualitativement identique à celui qui

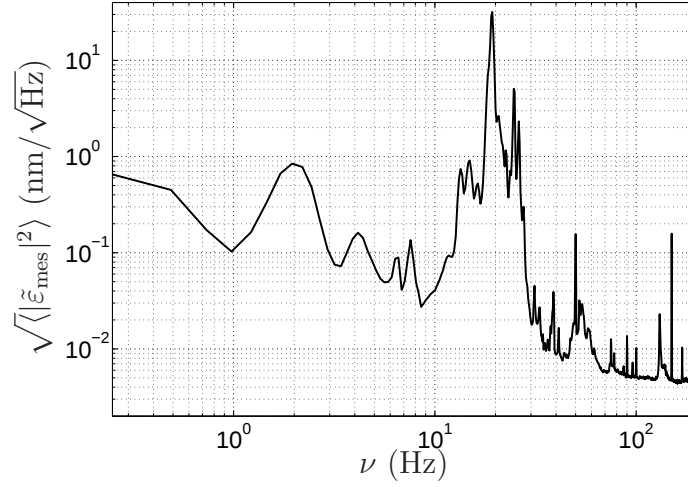


FIG. 3.13 – **Spectre du bruit transmis au système détecté par le 4 cadrans.** Le spectre $\sqrt{\langle |\tilde{\varepsilon}_{\text{mes}}|^2 \rangle}$ est qualitativement le même que le bruit qui perturbe l’enveloppe de la prédiction tirée du TFD dans la bande $[1, 60]$ Hz sur la fig. 3.12.

est transmis à l’oscillateur “thermique” (cf spectre de X , fig. 3.12) : le bruit transmis au sismographe dans la bande de fréquences $[1, 60]$ Hz correspond précisément au bruit qui perturbe l’enveloppe du spectre de fluctuation tiré du TFD (cf fig. 3.12). Nous disposons donc en quelque sorte d’une détection synchrone du bruit transmis au système.

Afin de montrer que le bruit ε est non stationnaire, nous représentons sur la fig. 3.14 la réponse $\tilde{\chi}$ tirée de la mesure simultanée des déplacements X et ε_{mes} , et calculée d’après la relation (3.15) où la moyenne $\langle \cdot \rangle$ est effectuée sur un intervalle de temps $\delta\tau = 1$ min. Les trois courbes correspondent à trois mesures séparées de 2 minutes chacune.

Cette figure met clairement en évidence la non stationnarité du bruit transmis au système : on voit très nettement (noter l’échelle logarithmique) que la réponse $\tilde{\chi}$ évolue tant en amplitude qu’au niveau de la localisation de ses “modes” (cela est moins net sur la figure) d’un instant à l’autre.

Cette dernière, ainsi que le bruit ε_{mes} et le déplacement bruité X sont manifestement des fonctions lentement variables du temps, sur un temps caractéristique τ de l’ordre de quelques minutes.

La fig. 3.15 reporte le résultat de l’application de la technique de réduction au déplacement bruité X [cf relations (3.15) et (3.16)]. Il s’agit d’une mesure de 20 minutes durant laquelle nous avons acquis simultanément le déplacement bruité X et le bruit transmis au système ε_{mes} .

Comme nous venons de le montrer, ces signaux sont non stationnaires. Aussi, nous effectuons une partition des 20 minutes en 20 petits intervalles $\delta\tau$ d’une minute, sur lesquels X , ε_{mes} et χ sont stationnaires.

Tandis que le spectre de X (cf fig. 3.12) s’écarte par endroits de près d’un ordre de grandeur de sa prédiction tirée du TFD, le spectre du signal débruité $\hat{x}$ ne présente

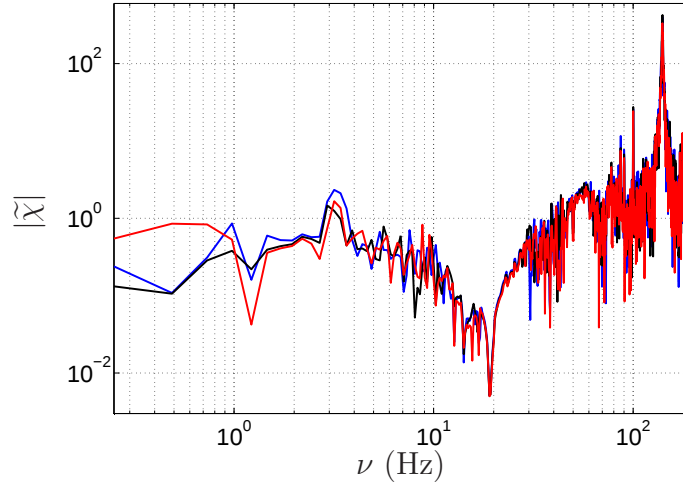


FIG. 3.14 – **Non stationnarité du bruit ε_{mes} transmis au système.** La figure représente la réponse $|\tilde{\chi}|$ (3.15) mesurée à trois instants différents, séparés de deux minutes, et calculée sur un intervalle de temps $\delta\tau = 1$ min.

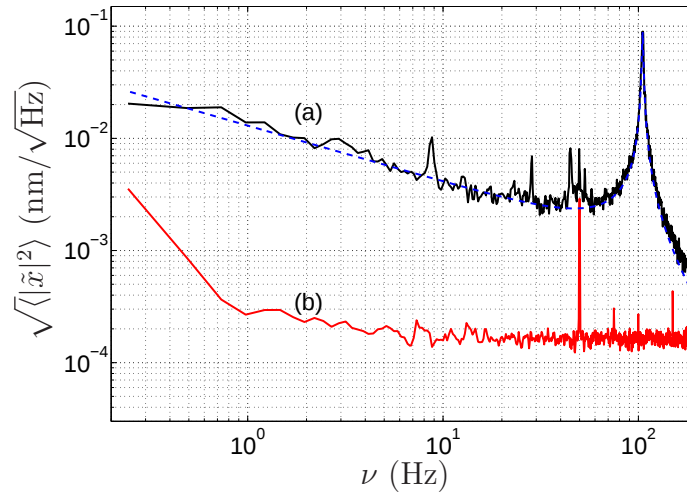


FIG. 3.15 – **Spectre de fluctuation avec réduction du bruit.** La courbe (a) représente le spectre de l'estimateur $\hat{x}$ tiré des relations (3.15) et (3.16) (ligne continue), ainsi que sa prédiction tirée du TFD [en pointillés, cf (2.17)]; la courbe (b) représente la ligne de bruit de l'interféromètre.

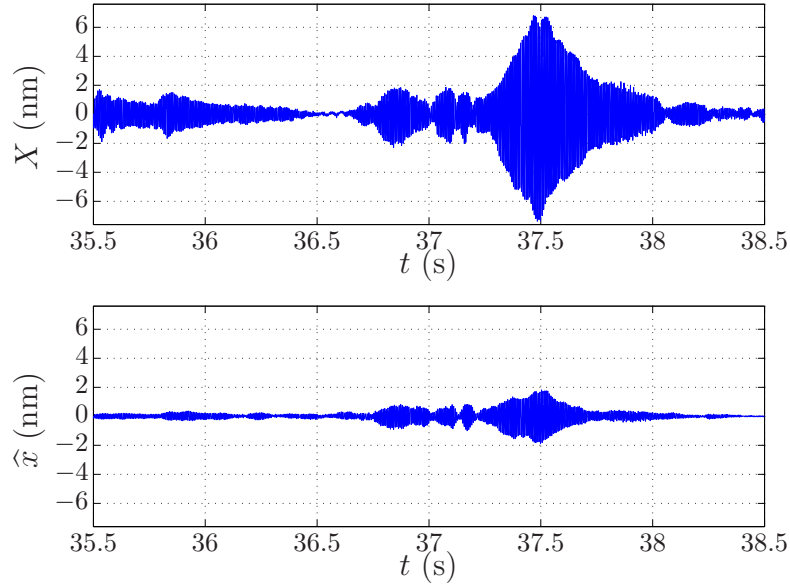


FIG. 3.16 – **Séries temporelles du signal bruité X et de son estimateur $\hat{x}$.** L'estimateur $\hat{x}$, tiré des relations (3.15) et (3.16), est obtenu en effectuant la moyenne $\langle \cdot \rangle$ sur un intervalle de temps $\delta\tau = 1$ min.

plus d'écart sensible par rapport à cette dernière : tous les modes de forte amplitude induits par le bruit extérieur ont été quasiment supprimés.

L'efficacité de la réduction du bruit est encore plus flagrante sur la fig.3.16, où sont reproduites les séries temporelles du déplacement bruité X et de son estimateur "thermique" $\hat{x}$.

On peut remarquer sur cette figure que la technique de réduction du bruit proposée s'adapte en temps réel au bruit transmis à l'oscillateur : alors qu'elle ne modifie pas de manière sensible l'amplitude du déplacement X quand ce dernier fluctue à l'équilibre (manifestement aux voisinages des instants 36.5 s et 38.5 s), qui est voisine de celle prédite par le TFD ($\sim 9 \times 10^{-2}$ nm, cf figs. 3.12 et 3.15), elle atténue de façon spectaculaire le bruit quand ce dernier vient se coupler efficacement au système (notamment aux instants [35.5, 36] s et [37, 38] s).

Maintenant que nous disposons d'un système expérimental bien contrôlé et correctement isolé des perturbations externes, nous allons pouvoir étudier en détail les fluctuations thermiques de notre oscillateur dans le cadre des travaux de Jarzynski et Crooks (chap. 4) et de Gallavotti, Cohen et van Zon (chap. 5).

Chapitre 4

Egalité de Jarzynski et théorème de fluctuation de Crooks

La stratégie généralement adoptée pour évaluer la variation d'énergie libre fournie à un corps lors d'une transformation quelconque entre deux états d'équilibre à longterm consisté à évaluer le travail fourni au corps pendant la transformation.

Or nous savons, depuis les travaux de Clausius (1865) et Boltzmann (~ 1870), que ce travail surestime la variation d'énergie libre si la transformation est irréversible (c'est une forme du fameux second principe de la thermodynamique).

Récemment (1997), Jarzynski et Crooks trouvèrent une solution au problème en donnant l'expression de la variation d'énergie libre du système lors de la transformation, quelle que soit la nature de cette dernière (§ 4.3).

S'il ne fait aucun doute pour l'ensemble de la communauté des théoriciens relevant du domaine que les résultats de Jarzynski et Crooks sont solidement établis, exception faite de Cohen et ses collaborateurs, aucune "preuve" expérimentale n'est toutefois venue confirmer ces résultats. Nous nous proposons donc de tester expérimentalement ces résultats au moyen d'un système bien contrôlé : l'oscillateur mécanique amorti auquel nous avons consacré le chapitre 2 (§ 4.4).

Nous commençons ce chapitre en exposant brièvement la théorie thermodynamique des perturbations (§ 4.1). Nous étendons cette théorie perturbative à tous les ordres et nous montrons que le résultat obtenu peut s'interpréter dynamiquement et être étendu sans difficulté au travail thermodynamique (§ 4.2) : nous retrouvons ainsi de manière simple le résultat de Jarzynski.

Enfin, sur la base de nos observations expérimentales (§ 4.4), et dans le cadre d'une dynamique de Langevin, nous mettons en évidence l'insensibilité du résultat de Jarzynski à la nature de la transformation (pour peu que le travail fourni au corps ait une distribution gaussienne), ainsi que ses limites d'applicabilité (§ 4.5). Nous indiquons aussi la possible application du résultat de Jarzynski à la calibration de la force appliquée au système. (Les résultats obtenus ont fait l'objet de deux publications [DCPR05, DCP05].)

4.1 Théorie thermodynamique des perturbations

Nous commençons par exposer brièvement la théorie thermodynamique des perturbations. Il s'agit d'un résultat bien connu (cf [LL94] § 32), qui apparaît parfois dans la littérature sous une forme dérivée portant le nom d'inégalité de Bogoliubov [Pei38, Hua63, Fey72, Cal85].

Nous étendons cette théorie perturbative à tous les ordres de la perturbation afin de mettre en évidence la similitude du résultat obtenu [relations (4.4) et (4.5)], valant pour l'énergie de perturbation V , avec celui de Jarzynski [relation (4.18)], valant pour le travail thermodynamique W (introduit au § 4.2).

Enfin, nous montrons au § 4.2 que le résultat (4.4)-(4.5) obtenu pour l'énergie de perturbation V peut s'interpréter dynamiquement et être étendu sans difficulté au travail thermodynamique W : nous retrouvons ainsi de manière simple le résultat de Jarzynski.

Dans certains calculs des grandeurs thermodynamiques, l'énergie $E(p, q)$ des corps contient des termes relativement petits que l'on peut négliger en première approximation. Ces petits termes peuvent correspondre, par exemple, à l'énergie potentielle des particules des corps dans un champ extérieur (nous préciserons plus loin les critères de petitesse de ces termes).

Dans ces cas, on peut mettre en œuvre une théorie des perturbations pour calculer les grandeurs thermodynamiques (Peierls, 1938 [Pei38, LL94]). Nous allons montrer tout d'abord comment il faut procéder lorsque la distribution de Gibbs est valable.

Ecrivons l'énergie $E(p, q)$ d'un système à n degrés de liberté, en contact avec un réservoir d'énergie à la température T (un thermostat), sous la forme¹

$$E(p, q) = E_0(p, q) + V(p, q), \quad (4.1)$$

où V représente les petits termes. Pour trouver l'énergie libre du corps, nous écrivons sa fonction de partition

$$Z = e^{-\beta F} = \int e^{-\beta[E_0(p, q) + V(p, q)]} d\Gamma, \quad (4.2)$$

où $\beta = \frac{1}{k_B T}$ et $d\Gamma = \prod \frac{dp_i dq_i}{2\pi\hbar}$ (le facteur $2\pi\hbar$ n'est pas essentiel dans le cas classique). En prenant le logarithme, on obtient²

$$F = F_0 - \frac{1}{\beta} \ln \left[\int \rho_0 e^{-\beta V} d\Gamma \right] = F_0 - \frac{1}{\beta} \ln \left[\int \rho_0 \sum_0^\infty \frac{(-\beta V)^n}{n!} d\Gamma \right] \quad (4.3)$$

où $F_0 = -\beta^{-1} \ln Z_0$ désigne l'énergie libre non perturbée et $\rho_0(p, q) = e^{\beta[F_0 - E_0(p, q)]}$ la distribution (d'équilibre) de Gibbs non perturbée, correspondant toutes deux à $V = 0$.

¹Nous notons les coordonnées des particules constituant le corps $q = (q_1, \dots, q_n)$ et leurs moments conjugués $p = (p_1, \dots, p_n)$; comme il est d'usage en mécanique statistique, nous négligeons l'énergie d'interaction du corps avec le thermostat (qui est par ailleurs nécessaire à l'établissement d'un état d'équilibre pour le système considéré) [Cal85, LL94, Wan87].

²D'après l'identité $-\beta F = \ln \left[\int e^{-\beta(E_0 + V)} d\Gamma \right] = \ln \left[\left(\int e^{-\beta E_0} d\Gamma \right) \frac{\int e^{-\beta(E_0 + V)} d\Gamma}{\int e^{-\beta E_0} d\Gamma} \right] = \ln Z_0 + \ln \left[\int e^{\beta(F_0 - E_0)} e^{-\beta V} d\Gamma \right]$.

Les intégrales obtenues représentent les valeurs moyennes des quantités correspondantes, calculées à l'aide de la distribution de Gibbs non perturbée ρ_0 ; nous les notons $\langle f \rangle_0 = \int \rho_0(p, q) f(p, q) d\Gamma$. En adoptant cette interprétation des valeurs moyennes, la relation (4.3) prend la forme simple

$$F = F_0 - \frac{1}{\beta} \ln \langle e^{-\beta V} \rangle_0 = F_0 - \frac{1}{\beta} \ln \left[\sum_0^{\infty} \frac{(-\beta)^n}{n!} \langle V^n \rangle_0 \right]. \quad (4.4)$$

En remarquant que la quantité entre crochets est la fonction caractéristique de la perturbation V (ou fonction génératrice des moments de V) correspondant à la distribution d'équilibre non perturbée ρ_0 , et que son logarithme est la fonction génératrice des cumulants de V (cf Annexe B), nous pouvons donc écrire la relation (4.4)

$$F = F_0 - \frac{1}{\beta} \sum_1^{\infty} \frac{(-\beta)^n}{n!} C_n, \quad (4.5)$$

où les coefficients C_n désignent les cumulants d'ordre n de la perturbation V , correspondant à la distribution d'équilibre non perturbée ρ_0 . (Nous montrons dans l'Annexe C qu'il est possible d'étendre ce résultat au cas quantique.)

Si l'on ne garde que les termes du second ordre, c'est-à-dire si l'on se propose de déterminer les corrections de première et de deuxième approximation à F_0 , nous avons

$$F = F_0 + \langle V \rangle_0 - \frac{\beta}{2} \langle (\Delta V)^2 \rangle_0 + \dots \quad (4.6)$$

où $\Delta V = V - \langle V \rangle_0$ désigne l'écart de V par rapport à sa valeur moyenne correspondant à la distribution d'équilibre non perturbée ρ_0 .

Noter que ce résultat est exact dans le cas d'une distribution d'équilibre non perturbée $\rho_0(p, q)$ gaussienne, c'est-à-dire dans le cas où l'énergie $E_0(p, q)$ est une forme quadratique homogène³ en p et q (car seuls les deux premiers cumulants d'une distribution gaussienne sont non nuls, cf Annexe B).

Ainsi, la correction de première approximation à apporter à l'énergie libre F_0 est égale à la valeur moyenne de l'énergie de perturbation V , calculée à partir de la distribution d'équilibre non perturbée ρ_0 . La correction de deuxième approximation est toujours négative et est déterminée par le carré moyen de l'écart de V par rapport à sa valeur moyenne $\langle V \rangle_0$. Dans le cas particulier où cette dernière est nulle, la perturbation entraîne une diminution de l'énergie libre.

En comparant les termes du second et du premier ordre de (4.6), on peut établir les conditions dans lesquelles peut s'appliquer la méthode des perturbations. On doit remarquer qu'aussi bien la valeur moyenne $\langle V \rangle_0$ que le carré moyen $\langle (\Delta V)^2 \rangle_0$ sont tous les deux, grosso modo, proportionnels au nombre de particules constituant le corps⁴.

³Par exemple, dans le cas d'un oscillateur harmonique où $E_0(p, q) = \sum \frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2} m_i \omega_i^2 q_i^2$.

⁴Il est bien connu en mécanique statistique [Cal85, LL94, Wan87] qu'à mesure que le nombre de particules N augmente, le carré moyen $\langle (\Delta f)^2 \rangle$ doit augmenter proportionnellement à N tandis que sa fluctuation relative doit varier en raison inverse de $\sqrt{N}$: $\frac{\sqrt{\langle (\Delta f)^2 \rangle}}{\langle f \rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$ (c'est une conséquence du théorème-limite central, cf [JP03, BLF53] par exemple).

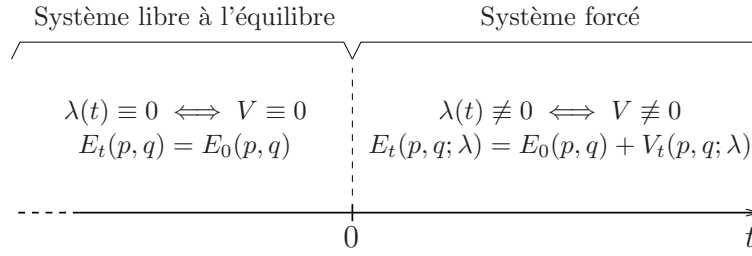


FIG. 4.1 – Perturbation d'un système à l'équilibre par une force extérieure.

On peut donc formuler la condition de validité de la méthode en imposant que l'énergie de perturbation rapportée à une particule soit petite par rapport à $k_B T$.

En toute rigueur nous avons développé la quantité sous le signe somme dans (4.3) suivant les puissances de la quantité $\frac{V}{k_B T}$, qui est proportionnelle au nombre de particules et qui n'est donc pas petite. Néanmoins, en prenant les logarithmes et en développant à nouveau, les plus grands termes s'éliminent mutuellement et on obtient une série de puissances de petites quantités.

4.2 Notion de travail thermodynamique

Considérons à nouveau un corps à n degrés de liberté, en contact avec un réservoir d'énergie à la température T , et soumis à l'action d'une force extérieure $\lambda(t)$ variable dans le temps.

Cette force peut effectuer sur le corps un travail, qui peut par exemple servir à mettre ce dernier dans un état de mouvement macroscopique (d'une façon générale, à faire varier son énergie cinétique), à le déplacer dans un champ extérieur (par exemple, pour le faire monter dans le champ de pesanteur).

Nous convenons de compter positivement le travail que les forces extérieures effectuent sur le corps considéré. On comptera négativement le travail qu'effectue le corps sur des objets extérieurs (par exemple, lors de la dilatation du corps).

Nous supposons en outre que le corps est initialement dans un état d'équilibre aux instants $t < 0$, de distribution statistique $\rho_0(p, q) = e^{\beta[F_0 - E_0(p, q)]}$, et que la force extérieure $\lambda(t)$ s'exerce aux instants $t > 0$, comme l'indique la fig. 4.1.

Dans ce cas, l'énergie du corps, donnée par la relation (4.1) du paragraphe précédent, et que nous réécrivons ici sous la forme

$$E_t(p, q; \lambda) = E_0(p, q) + V_t(p, q; \lambda), \quad (4.7)$$

dépend explicitement du temps au moyen de $\lambda(t)$.

En remarquant que la dérivée totale de l'énergie du corps par rapport au temps est égale à sa dérivée partielle par rapport au temps [Gol80, LL82]

$$\frac{dE_t(p, q; \lambda)}{dt} = \frac{\partial E_t(p, q; \lambda)}{\partial t}, \quad (4.8)$$

et puisque $E_t(p, q; \lambda)$ dépend explicitement du temps au moyen de $\lambda(t)$, nous pouvons écrire

$$\frac{dE_t(p, q; \lambda)}{dt} = \frac{\partial E(p, q; \lambda)}{\partial \lambda} \frac{d\lambda}{dt}. \quad (4.9)$$

Ceci étant, nous définissons le travail thermodynamique W_t fourni au corps pendant la transformation, dans l'intervalle de temps $(0, t)$, de la manière suivante [LL94] :

$$W_t = \int_0^t \frac{dE_s(p, q; \lambda)}{ds} ds = \int_0^t \frac{\partial E(p, q; \lambda)}{\partial \lambda} \frac{d\lambda}{ds} ds. \quad (4.10)$$

D'après la relation (4.7), cette quantité peut évidemment s'écrire

$$W_t = \int_0^t \frac{dE_s(p, q; \lambda)}{ds} ds = E_t - E_0 = V_t. \quad (4.11)$$

Noter que l'expression obtenue correspond à une trajectoire $x_t = (p_t, q_t)$ du point représentatif du système dans l'espace des phases.

Deux scénarios peuvent alors être envisagés :

- (i) soit la force appliquée $\lambda(t)$ est telle que le système est constamment porté dans des états hors d'équilibre : dans ce cas, $\lambda(t)$ ne présente aucune propriété de monotonie à l'échelle du temps de relaxation du système τ_{relax} ,
- (ii) soit la force appliquée $\lambda(t)$ est telle que le système atteindra, à un moment ou à un autre, un nouvel état d'équilibre : c'est la cas, par exemple, d'une force $\lambda(t)$ ayant la forme d'une rampe linéaire en t suivie d'un plateau, où $\lambda(t) = \text{const}$, de durée suffisamment longue (l'échelle de temps est donnée par τ_{relax}).

Revenons maintenant aux résultats (4.4) et (4.5) obtenus au paragraphe précédent. Dans le cas où la force extérieure λ est telle que le système atteindra, tôt ou tard, un nouvel état d'équilibre [cf point (ii) ci-dessus], ces formules donnent précisément la variation d'énergie libre $\Delta F = F - F_0$ du système induite par la force extérieure λ : entre l'état d'équilibre initial, tel que $\lambda(t) = 0$, d'énergie E_0 et d'énergie libre F_0 , vers un état d'équilibre final, tel que $t \gg \tau_{\text{relax}}$, d'énergie E_t et d'énergie libre F_t .

Ce résultat repose uniquement sur l'hypothèse d'équilibre du système dans son état initial (distribution de Gibbs ρ_0), et est manifestement indépendant de la façon dont la force extérieure $\lambda(t)$ s'exerce sur le système entre les états d'équilibre initial et final (indépendant de la forme précise de λ et de sa vitesse de variation $\dot{\lambda}$).

Le principal défaut des relations (4.4) et (4.5) est qu'il n'est pas expérimentalement possible de mesurer l'énergie de perturbation V_t , telle qu'elle a été introduite au paragraphe précédent. En revanche, cela est maintenant tout à fait possible, comme nous allons le montrer dans ce qui suit (voir "Exemple d'application" plus bas), puisque l'on sait que $V_t = W_t$.

Ainsi, la variation d'énergie libre du système entre les états d'équilibre initial [où $\lambda(t) = 0$] et final (où $t \gg \tau_{\text{relax}}$) vaut

$$\Delta F = F_t - F_0 = -\frac{1}{\beta} \ln \langle e^{-\beta W_t} \rangle_0 = -\frac{1}{\beta} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-\beta)^n}{n!} C_n, \quad (4.12)$$

où les coefficients C_n désignent cette fois-ci les cumulants d'ordre n du travail W_t fourni au corps pendant la transformation, correspondant à la distribution d'équilibre non perturbée ρ_0 .

Jarzynski [Jar97b] fut le premier à établir une formule analogue à (4.12) exprimant la variation d'énergie libre $\Delta F = F - F_0$ du système lors d'une transformation quelconque entre deux états d'équilibre, en donnant une signification précise et expérimentalement mesurable à la moyenne $\langle \cdot \rangle_0$.

NB : Evidemment, une différence d'énergie libre n'a de sens qu'à l'équilibre thermodynamique [Cal85]. Toutefois, le résultat (4.12) ne dépend absolument pas du fait que le système atteigne ou non un état d'équilibre final aux instants $t > 0$ (c'est peut être une différence avec le résultat de Jarzynski, exposé au § 4.3.1).

Exemple d'application

Nous nous plaçons dans l'espace euclidien à trois dimensions. Considérons un corps à $3n$ degrés de liberté $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n$ (de moments conjugués $\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_n$) en contact avec un réservoir d'énergie à la température T , soumis à l'action d'une force extérieure $\boldsymbol{\lambda}(t)$ dépendant du temps, et dont l'énergie potentielle $V_t(p, q; \boldsymbol{\lambda})$ ne dépend que des coordonnées de son centre d'inertie $\mathbf{R}$.

Il est possible de montrer que l'énergie $E_t(p, q; \boldsymbol{\lambda})$ du corps peut s'écrire $E_t = E_0 + V_t$ avec⁵

$$E_0 = \frac{\mathbf{P}^2}{2M} + \sum \frac{\mathbf{p}_i'^2}{2m_i} + \sum_{i \neq j} \Phi(|\mathbf{r}'_i - \mathbf{r}'_j|) \quad \text{et} \quad V_t = -\boldsymbol{\lambda} \cdot \mathbf{R} + \dots, \quad (4.13)$$

où nous avons décomposé les coordonnées des particules constituant le corps selon $\mathbf{r}_i = \mathbf{R} + \mathbf{r}'_i$ (respectivement $\mathbf{p}_i = \mathbf{P} + \mathbf{p}'_i$), où $\mathbf{R} = \frac{1}{M} \sum m_i \mathbf{r}_i$ est le centre de masse du corps, $\mathbf{P} = M\dot{\mathbf{R}}$ son moment conjugué et $M = \sum m_i$ la masse du corps.

L'énergie Φ désigne l'énergie d'interaction des particules constituant le corps (interaction de paires) : il peut s'agir, par exemple, d'une interaction coulombienne ($\Phi \propto 1/r'_{ij}$ où $r'_{ij} = |\mathbf{r}'_i - \mathbf{r}'_j|$), d'une interaction de Lennard-Jones ($\Phi \propto 1/r_{ij}'^{12} - 1/r_{ij}'^6$), ou plus phénoménologiquement d'une interaction entre des ressorts couplés (approximation harmonique : $\Phi \sim \frac{1}{2} k r_{ij}'^2 + \dots$).

Dans ce cas, le travail W_t (4.10) fourni au corps pendant la transformation, dans l'intervalle de temps $(0, t)$, s'écrit

$$W_t = - \int_0^t \dot{\boldsymbol{\lambda}}(t') \cdot \mathbf{R}(t') dt', \quad \text{soit} \quad W_t = - \int_0^t \dot{\lambda}(t') X(t') dt' \quad (4.14)$$

⁵Nous décomposons l'énergie $E_t(p, q; \boldsymbol{\lambda})$ en utilisant le théorème de Köning [Gol80, LL82]. On peut voir l'expression de V_t figurant dans (4.13) comme le premier terme du développement de Taylor de V_t au voisinage de $\lambda = 0$ (le terme d'ordre zéro, proportionnel à une constante, est sans effet sur l'équation du mouvement du degré de liberté X).

dans le cas où la force appliquée n'a qu'une composante $\lambda(t)$. C'est une quantité mesurable si l'on peut mesurer le déplacement $\mathbf{R}(t)$ et la force appliquée $\boldsymbol{\lambda}(t)$.

Avant d'exposer le résultat de Jarzynski (§ 4.3.1) (dont on rapporte par ailleurs une démonstration due à K. Gawędzki dans l'Annexe E [Gaw05]), rappelons brièvement que la stratégie généralement adoptée pour évaluer la variation d'énergie libre ΔF fournie à un corps lors d'une transformation quelconque consiste à appliquer une force extérieure à ce dernier, et à calculer le travail W ainsi fourni au corps. C'est ce travail qui est généralement identifié à ΔF .

Cependant, ce travail surestime la variation d'énergie libre ΔF dans le cas où la transformation est irréversible. Donnons un exemple : considérons une transformation irréversible, à la suite de laquelle le corps passe d'un état d'équilibre dans un autre état d'équilibre peu différent du précédent, quoique le corps se trouve hors d'équilibre pendant la transformation⁶.

Il existe alors entre la quantité de chaleur δQ reçue par le corps pendant la transformation et la variation de son entropie δS l'inégalité suivante, connue sous le nom de "second principe" (Clausius, 1865) :

$$\delta Q \leq T \delta S, \quad (4.15)$$

que l'on peut écrire dans l'ensemble canonique

$$W \geq \Delta F = \Delta E - T \Delta S, \quad (4.16)$$

où ΔF est la variation d'énergie libre du corps pendant la transformation.

Ce résultat, énoncé dans le cadre de la thermodynamique macroscopique, peut être établi à partir d'une approche microscopique (théorie cinétique de Boltzmann, ~ 1870), auquel cas il faut remplacer le travail W par sa valeur moyenne $\langle W \rangle$ (nous ne nous étendons pas davantage sur le sujet, cf [EE02, Haa55, Bru86a, Bru86b, Wan87, Hua63, Dor99, Gal99b]).

Ne serait-ce qu'à partir de cet exemple, on voit bien que le résultat (4.12) est un moyen beaucoup plus puissant et précis⁷ pour déterminer la variation d'énergie libre du corps pendant la transformation, puisqu'il s'agit, à nouveau, d'un résultat indépendant de la nature de la transformation.

4.3 Relations de Jarzynski et Crooks

4.3.1 L'égalité de Jarzynski

Considérons un corps à n degré de liberté, de coordonnées $q = (q_1, \dots, q_n)$ [de moments conjugués $p = (p_1, \dots, p_n)$], en contact avec un réservoir d'énergie (un thermostat) de température T , et soumis à une force extérieure $\lambda(t)$ variable dans le temps.

⁶Un exemple en est la transformation de Joule-Thomson s'accompagnant d'une petite variation de pression [Cal85, LL94, Wan87].

⁷Et bien plus difficile à mettre en œuvre !

L'énergie $H_t(x_t)$ du système, où $x_t = (q_t, p_t)$ désigne le point représentatif du système dans l'espace des phases, peut s'écrire de manière analogue aux expressions (4.1), (4.7) et (4.13) des §§ 4.1 et 4.2.

Comme nous l'avons indiqué à plusieurs reprises dans ces mêmes paragraphes, la force extérieure $\lambda(t)$ appliquée au système entre les instants $t = 0$ et $t = t_s$, pour mettre par exemple le corps dans un état de mouvement macroscopique, et telle que les états initial A (à $t = 0$) et final B (à $t = t_s$) soient des états d'équilibre, fournit au système un travail⁸ dont l'expression est donnée par

$$W = \int_0^{t_s} \frac{\partial H_t(x; \lambda)}{\partial t} dt = \int_0^{t_s} \frac{\partial H_t(x; \lambda)}{\partial \lambda} \dot{\lambda}(t) dt. \quad (4.17)$$

Noter que l'expression obtenue correspond à une trajectoire x_t du point représentatif du système dans l'espace des phases.

Si l'on représente l'état du système dans l'espace de ses paramètres thermodynamiques⁹ (qui sont des grandeurs d'équilibre), l'application de la force $\lambda(t)$ entre les instants $t = 0$ et $t = t_s$ aura pour effet de faire transiter le système de l'état d'équilibre A (à $t = 0$) vers l'état d'équilibre B (à $t = t_s$) le long d'un chemin γ .

Comme l'indique la fig. 4.2, le chemin γ reliant les deux états d'équilibre peut être de nature réversible, auquel cas chaque point de γ représente un état d'équilibre, ou de nature irréversible, auquel cas seuls les états initial et final A et B de la transformation sont des états d'équilibre.

Le critère qui détermine la nature du chemin γ est évidemment donné par le rapport τ/τ_{relax} , où τ_{relax} est le temps de relaxation du système et τ le temps caractéristique de la vitesse de variation $\dot{\lambda}(t)$ de la force appliquée : pour $\tau/\tau_{\text{relax}} \gg 1$, la transformation ainsi réalisée est réversible tandis que pour $\tau/\tau_{\text{relax}} \ll 1$, la transformation est irréversible ; le cas intermédiaire $\tau/\tau_{\text{relax}} \lesssim 1$ désignera une transformation faiblement irréversible.

Sur la base de plusieurs approches [Jar97b, Jar97a, Jar00, JW04, Cro98, Cro00], Jarzynski a donné en 1997 une expression de la variation d'énergie libre ΔF du système lors de la transformation entre les états d'équilibre A et B , quelle que soit la nature du chemin γ reliant ces derniers :

$$\Delta F = F_B - F_A = -\frac{1}{\beta} \ln \langle e^{-\beta W} \rangle. \quad (4.18)$$

[Nous donnons une preuve de ce résultat (due à K. Gawędzki [Gaw05]) dans le cadre d'une dynamique de Langevin dans l'Annexe E.]

⁸Nous convenons de compter positivement le travail fourni (gagné) au système et négativement le travail cédé par le système.

⁹Dans le cas considéré, on peut caractériser le système soit par son énergie interne $U = U(S, V, N; \lambda)$, auquel cas les paramètres en question seront l'entropie S du corps, son volume V , son nombre de particules N ainsi que la force appliquée λ , soit par son énergie libre $F = F(T, V, N; \lambda)$, auquel cas les paramètres en question seront la température T du corps, son volume V , son nombre de particules N ainsi que la force appliquée λ .

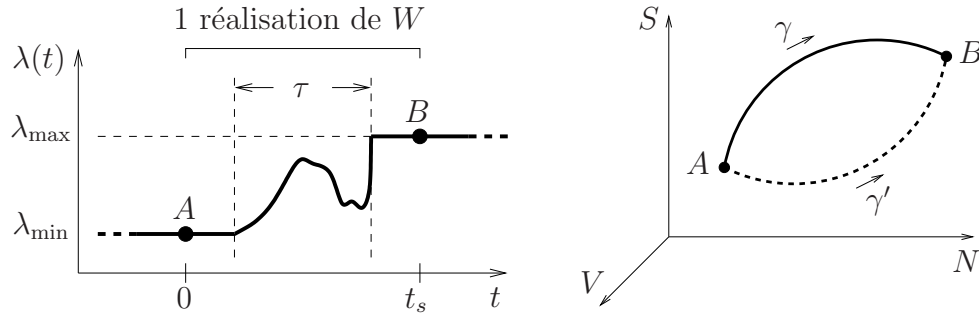


FIG. 4.2 – **Transformation entre deux états d'équilibre A et B .** L'application d'une force $\lambda(t)$ entre les instants $t = 0$ et $t = t_s$ fait transiter le système de l'état d'équilibre A (à $t = 0$) vers l'état d'équilibre B (à $t = t_s$) le long d'un chemin γ . Nous représentons deux types de chemins possibles : le chemin réversible γ , dont chaque point est un état d'équilibre, et le chemin irréversible γ' , pour lequel seuls les états initial et final A et B sont des états d'équilibre. Le critère qui détermine la nature du chemin γ est donné par le rapport τ/τ_{relax} , où τ_{relax} est le temps de relaxation du système et τ le temps caractéristique de la vitesse de variation $\dot{\lambda}(t)$ de la force appliquée.

La moyenne $\langle \cdot \rangle$ s'interprète de la manière suivante. Imaginons qu'on fasse subir plusieurs fois au système la même transformation de A vers B . On réalise ainsi un ensemble de transformations de A vers B , telles que le système soit systématiquement à l'équilibre dans ses états initial et final A et B , de distributions d'équilibre¹⁰ $\rho(x) = e^{\beta[F-E(x)]}$. La moyenne $\langle \cdot \rangle$ désigne précisément une moyenne sur l'ensemble des réalisations du travail correspondant à l'ensemble des trajectoires $\gamma : A \mapsto B$ (des transformations) ainsi réalisées :

$$\langle f \rangle = \int P(W) f(W) dW, \quad (4.19)$$

où $P(W)$ est la densité de probabilité du travail.

Remarquons que la variation d'énergie libre ΔF ne dépend que des états (d'équilibre) initial et final A et B (comme dE , dF est une différentielle exacte) tandis que le travail W dépend de la nature précise de la transformation entre A et B (dW n'est pas une différentielle exacte).

En outre, c'est une grandeur sensible aux fluctuations de la trajectoire x_t du système, et donc une fonction aléatoire [cf (4.17)].

Le résultat de Jarzynski (4.18) prend donc en compte, d'une part la nature de la transformation que l'on fait subir au système entre les deux états d'équilibre A et B , d'autre part les fluctuations thermiques du système, que ce dernier soit momentanément hors d'équilibre (auquel cas le TFD est violé) ou non.

La fig. 4.3 indique comment nous réalisons expérimentalement la moyenne $\langle \cdot \rangle$ (4.18)

¹⁰Comme nous l'avons intuité dans le cadre de la théorie thermodynamique des perturbations dans l'Annexe C, et comme il a été montré par Jarzynski et ses collaborateurs [Muk03, JW04], le résultat (4.18) se généralise au cas quantique.

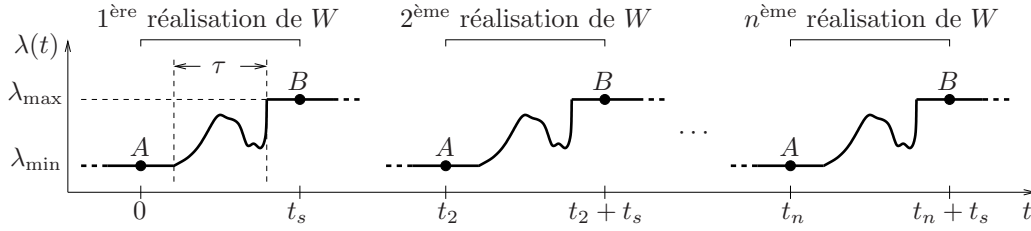


FIG. 4.3 – **Protocole pour évaluer ΔF** . Pour évaluer la variation d'énergie libre ΔF , il faut déterminer la densité de probabilité du travail $P(W)$. Pour ce faire, on applique au système un forçage périodique $\lambda(t)$: on réalise ainsi un ensemble de réalisations du travail W qui permet de déterminer $P(W)$. Le temps de montée τ peut être ajusté de telle sorte que $\tau \gg \tau_{\text{relax}}$ ou $\tau \ll \tau_{\text{relax}}$, où τ_{relax} est le temps de relaxation de l'oscillateur. La durée des plateaux ($\sim$ quelques τ_{relax}) est telle que le système est à l'équilibre en A et B .

donnant la variation d'énergie libre. Pour des raisons évidentes, nous ne considérons pas un ensemble de systèmes identiques auxquels nous faisons subir une transformation entre les instants $t = 0$ et $t = t_s$, mais nous appliquons à un seul et même système une force extérieure $\lambda(t)$ périodique. On réalise ainsi un ensemble de réalisations du travail W , en nombre évidemment fini, qui permet de calculer la densité de probabilité du travail $P(W)$.

La réalisation expérimentale sera détaillée au § 4.4.3, et nous n'en disons pas plus pour l'instant sur la forme précise de la force appliquée $\lambda(t)$, qui, on le verra, peut être mise à profit pour sonder les trajectoires directe x et renversée $x^* = (q, -p)$ dans le cadre des travaux de Crooks (cf § 4.3.2).

Le résultat (4.18) s'adapte évidemment à toutes les contraintes qu'est susceptible d'imposer le réservoir au système qui se trouve à son contact.

Par exemple, si le corps considéré est en contact un réservoir d'énergie et de volume (qui impose sa température ainsi que sa pression), on substituera l'énergie libre de Gibbs $G(T, P, N)$, de distribution d'équilibre $\rho = e^{\beta(G - [E + PV])}$, à l'énergie libre de Helmholtz $F(T, V, N)$ dans (4.18).

De même, on substituera le grand potentiel $\Omega(T, V, \mu)$, de distribution d'équilibre $\rho = e^{\beta(\Omega - [E - \mu N])}$, à F dans le cas où le système est en contact avec un réservoir d'énergie et de particules (qui impose sa température ainsi que son potentiel chimique).

Par la suite, nous emploierons indifféremment le terme d'énergie libre F , en gardant à l'esprit qu'il peut s'agir des potentiels G , Ω , ... suivant la configuration envisagée.

Comme nous l'avons mentionné aux §§ 4.1 et 4.2, la variation d'énergie libre ΔF donnée par la formule (4.18) peut s'exprimer comme un développement sur la base des cumulants C_n du travail W :

$$\Delta F = -\frac{1}{\beta} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-\beta)^n}{n!} C_n, \quad (4.20)$$

ces derniers étant calculés à partir de la densité de probabilité du travail $P(W)$.

Cette écriture du résultat de Jarzynski (4.18) met bien en évidence la sensibilité de la variation d'énergie libre ΔF vis-à-vis des événements rares de la distribution de probabilité du travail $P(W)$ [en effet, il est bien connu en théorie des probabilités que les cumulants (et les moments) d'ordres élevés servent à décrire le comportement des événements rares d'une distribution de probabilité].

En particulier, dans le cas d'une distribution du travail $P(W)$ gaussienne¹¹, seuls les deux premiers cumulants $C_1 = \mu$ et $C_2 = \sigma^2$ sont non nuls dans le développement (4.20), de sorte que

$$\Delta F_N = \mu - \frac{\beta\sigma^2}{2}. \quad (4.21)$$

Notons enfin que l'égalité de Jarzynski (4.18) permet en quelque sorte de retrouver le second principe. En effet, si l'on décompose le travail (4.17) fourni au système durant la transformation de A à B selon¹²

$$W = \Delta F + W_{\text{diss}}, \quad (4.22)$$

où W_{diss} désigne le travail dissipé par le système durant la transformation de A à B , l'égalité de Jarzynski s'écrit alors

$$\langle e^{-\beta W_{\text{diss}}} \rangle = 1. \quad (4.23)$$

S'il existe une réalisation du travail W telle que $W_{\text{diss}} > 0$, alors pour que cette égalité soit vérifiée, il doit nécessairement exister parmi l'ensemble des transformations réalisées au moins une réalisation du travail W correspondant à un chemin $\gamma : A \mapsto B$ tel que $W_{\text{diss}} < 0$.

Seuls les événements rares (ou fluctuations extrêmes¹³) de la distribution $P(W)$ peuvent conduire à une telle inégalité, en moyenne interdite par le second principe (cf plus bas). En effet, la quantité moyenne $\langle e^{-\beta W_{\text{diss}}} \rangle = 1$ se majorant¹⁴ par $e^{-\beta \langle W_{\text{diss}} \rangle}$, nous sommes conduits au résultat

$$\langle W_{\text{diss}} \rangle \geq 0 \iff \langle W \rangle \geq \Delta F, \quad (4.24)$$

qui est l'expression du second principe dans l'ensemble canonique¹⁵ (cf § 4.2).

¹¹Nous dirons aussi que la variable aléatoire W , de moyenne $\mu = E(W)$, de variance $\sigma^2 = \text{Var}(W)$ et de densité de probabilité $P(W) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(W-\mu)^2}{2\sigma^2}}$, est de loi $N(\mu, \sigma^2)$.

¹²Une telle décomposition est toujours possible, et c'est manifestement la seule possible puisque l'énergie libre F est la seule quantité pertinente qui soit une différentielle exacte dans le cas considéré. Comme le travail W , W_{diss} dépend de la nature de la transformation (dW_{diss} n'est pas une différentielle exacte); en outre, c'est une grandeur sensible aux fluctuations de la trajectoire x_t du système, et donc une variable aléatoire.

¹³On peut intuitiver la notion d'événement rare de la manière suivante : si un passager d'une automobile roulant à grande vitesse laisse dépasser son bras à l'extérieur du véhicule, le courant d'air aura en moyenne pour effet de déplacer son bras dans le sens opposé de la marche du véhicule ; néanmoins, il peut arriver de temps en temps que le phénomène opposé se produise.

¹⁴D'après l'inégalité de Jensen, $f(x) \geq f(\bar{x})$ pour toute fonction f convexe ; en particulier $e^x \geq e^{\bar{x}}$.

¹⁵Par ailleurs, si la statistique du travail W est gaussienne, nous obtenons $\langle W_{\text{diss}} \rangle = \frac{\beta\sigma^2}{2}$, qui est une quantité positive par définition.

$\mu = 0$	$\sigma = 0.1$	$k_B T = 1$					
$-\Delta F_N \times 10^3$	4.9743	4.9377	5.0692	5.0254	4.9738	4.9745	4.9625
$-\Delta F \times 10^3$	4.9743	4.9376	5.0691	5.0255	4.9737	4.9747	4.9627
δ (%)	0.0844	0.3046	0.0621	0.3090	0.2747	0.3405	0.2820
$\mu = 0$	$\sigma = 1$	$k_B T = 1$					
$-\Delta F_N \times 10$	5.0016	4.9976	5.0053	4.9977	5.0002	4.9961	5.001
$-\Delta F \times 10$	5.0002	4.9987	5.0064	4.9962	4.9988	4.9960	5.0025
δ (%)	0.2976	0.2194	0.2140	0.2855	0.2825	0.0142	0.2421
$\mu = 0$	$\sigma = 10$	$k_B T = 1$					
$-\Delta F_N$	50.0114	49.9820	50.0047	49.9758	49.9949	49.9857	49.9990
$-\Delta F$	35.0487	37.1008	37.7914	36.8178	38.4833	36.9409	35.2748
δ (%)	29.9185	25.7716	24.4243	26.3288	23.0256	26.0970	29.4490

TAB. 4.1 – **Test numérique de l'égalité de Jarzynski (i)**. Le travail W est distribué selon une loi normale $N(\mu, \sigma^2)$ générée sur 10^7 points, de moyenne μ et de variance σ^2 [7 tirages successifs indépendants pour chaque couple (μ, σ)]. Nous comparons ΔF et ΔF_N en faisant varier σ ; la déviation relative de ΔF par rapport à ΔF_N est indiquée par $\delta = \frac{|\Delta F - \Delta F_N|}{\Delta F_N}$.

Avant d'exposer la relation de Crooks, qui sous-tend le résultat de Jarzynski, et de présenter les mesures que nous avons réalisées afin de tester l'égalité de Jarzynski, considérons un instant plus en détail le cas d'une distribution du travail $P(W)$ gaussienne.

Cette étude se justifie d'autant plus que nos mesures (cf § 4.4.3) relèveront toujours du cas gaussien, qui, en outre, décrit toute une classe de systèmes faiblement hors d'équilibre¹⁶ [MJ99].

Le cas d'une distribution gaussienne $P(W)$ peut s'analyser numériquement. Une attitude “naïve” consiste à comparer la variation d'énergie libre ΔF (4.18) avec son estimateur gaussien ΔF_N (4.21) : si W est de loi $N(\mu, \sigma^2)$, les deux estimateurs doivent conduire au même résultat.

La table 4.1 reporte le résultat de la comparaison des variations d'énergie libre $\Delta F = -\beta^{-1} \ln \langle e^{-\beta W} \rangle$ [tirée de (4.18)] et $\Delta F_N = \mu - \beta \sigma^2 / 2$ [tirée de (4.21)]. Le travail W est distribué selon une loi normale $N(\mu, \sigma^2)$ générée numériquement sur $N = 10^7$ points. Nous posons $\mu = 0$, $\beta = 1$ et nous faisons varier $\sigma^2 = 10^{-2}, 1, 10^2$.

Nous comparons les estimateurs ΔF et ΔF_N sur 7 tirages successifs indépendants. La déviation relative de ΔF par rapport à ΔF_N est indiquée par $\delta = \frac{|\Delta F - \Delta F_N|}{\Delta F_N}$. La table 4.1 indique clairement que δ est une fonction croissante de la variance σ^2 (on atteint jusqu'à des écarts relatifs de l'ordre de 30% dans le cas $\sigma = 10$).

Afin de nous assurer que la déviation de ΔF par rapport à ΔF_N ne dépend que de la variance σ^2 (en réalité, comme nous allons le montrer, elle dépend du rapport

¹⁶Le régime gaussien n'implique en revanche aucunement que le système est faiblement hors d'équilibre, comme le montreront notamment nos mesures (cf § 4.4.3).

$\mu = 0$	$\sigma = 10$	$k_B T = 1$					
$-\Delta F_N$	50.0186	49.9952	50.0164	49.9739	50.0309	50.0369	50.0390
$-\Delta F$	36.6730	38.1410	35.4491	34.8496	38.1163	36.4920	36.0162
δ (%)	26.6813	23.7108	29.1252	30.2645	23.8144	27.0698	28.0238
$\mu = 10$	$\sigma = 10$	$k_B T = 1$					
$-\Delta F_N$	40.0660	40.0176	40.0186	39.9696	39.9874	40.0342	39.9743
$-\Delta F$	28.9355	28.5121	29.5074	27.9547	24.9635	26.0698	29.0444
δ (%)	27.7805	28.7509	26.2657	30.0601	37.5718	34.8812	27.3424
$\mu = 100$	$\sigma = 10$	$k_B T = 1$					
$-\Delta F_N$	50.0307	50.0274	50.0274	50.0065	49.9798	50.0118	50.0010
$-\Delta F$	64.7218	62.8777	55.9410	61.4442	62.0465	63.2481	65.5173
δ (%)	29.3642	25.6866	11.8206	22.8723	24.1432	26.4664	31.0319

TAB. 4.2 – **Test numérique de l'égalité de Jarzynski (iii)**. Le travail W est distribué selon une loi normale $N(\mu, \sigma^2)$ générée sur 10^7 points, de moyenne μ et de variance σ^2 [7 tirages successifs indépendants pour chaque couple (μ, σ)]. Nous comparons ΔF et ΔF_N en faisant varier μ ; la déviation relative de ΔF par rapport à ΔF_N est indiquée par $\delta = \frac{|\Delta F - \Delta F_N|}{\Delta F_N}$.

$\sigma/k_B T$), nous effectuons la même comparaison en posant $\sigma = 10$ (c'est a priori le cas le plus défavorable) et en faisant varier $\mu = 0, 10, 100$ (toujours avec $\beta = 1$). La table 4.2 montre clairement que la déviation δ est uniquement fonction de la variance σ^2 , puisque cette dernière est toujours de l'ordre de 20-30% quelle que soit μ .

L'écart de ΔF par rapport à ΔF_N peut s'expliquer en raison de la grande sensibilité, par définition¹⁷, de la formule de Jarzynski (4.18) aux événements rares (aux fluctuations extrêmes) de la distribution du travail $P(W)$: pour $\sigma/k_B T = \beta\sigma \ll 1$, la valeur de ΔF s'écarte peu de ΔF_N , tandis que pour $\beta\sigma \gg 1$, ΔF est dominée par les événements rares, auxquels ΔF_N est essentiellement insensible (par définition).

Nous indiquons sur la fig. 4.4 les trois distributions $P(W)$ correspondant à $\mu = 0$ et $\beta\sigma = 0.1, 1$ et 10 . On remarquera la fluctuation extrême d'amplitude $\simeq 5\sigma$ sur la série de W correspondant à $\beta\sigma = 10$ (ce type d'événement rare est aléatoirement distribué le long des $N = 10^7$ points de la série).

Ces observations n'ont rien d'étonnant, mais il est utile de les faire en prévision des mesures que nous exposons plus loin au § 4.4.3.

On peut mettre en évidence les contributions des événements rares de la distribution $P(W)$ à ΔF en étudiant la convergence de la suite

$$\Delta F_j = \left(-\beta^{-1} \ln \frac{1}{j} \sum_{k=1}^j e^{-\beta W_k} \right)_{j=1, \dots, N}, \quad (4.25)$$

où $\frac{1}{j} \sum_{k=1}^j e^{-\beta W_k}$ est la moyenne arithmétique de $e^{-\beta W}$.

¹⁷Rapellons que le logarithme de la quantité $\langle e^{-\beta W} \rangle$ est, par définition, la fonction génératrice des cumulants de W .

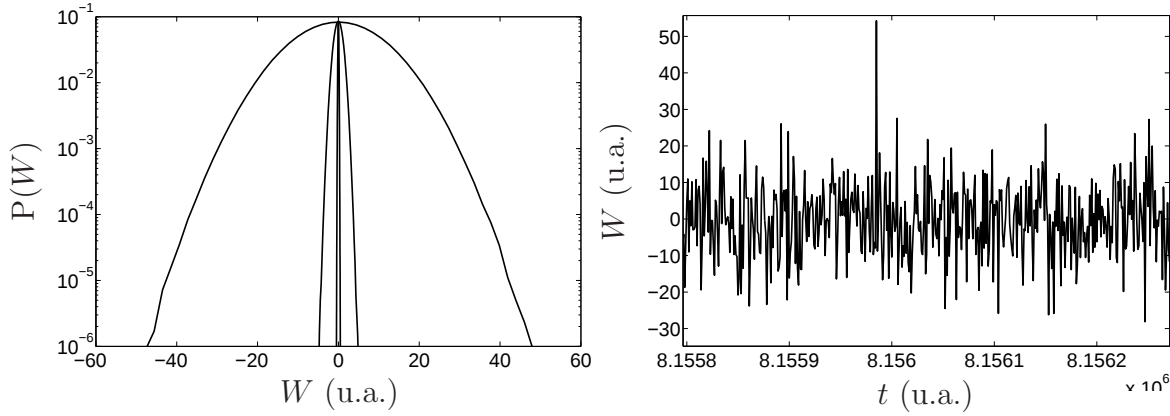


FIG. 4.4 – **Test numérique de l'égalité de Jarzynski (ii).** Le travail W est distribué selon une loi normale $N(\mu, \sigma^2)$ générée sur 10^7 points, de moyenne μ et de variance σ^2 . *Fig. de gauche* : nous comparons les trois distributions $P(W)$ correspondant à $\mu = 0$ et $\sigma = 0.1, 1$ et 10 . *Fig. de droite* : série de W à $\mu = 0$ et $\sigma = 10$; on remarquera la fluctuation extrême d'amplitude $\simeq 5\sigma$.

Nous choisissons deux cas limites : le cas $\beta\sigma = 0.1$, qui se caractérise par une faible déviation de ΔF par rapport à ΔF_N , et le cas $\beta\sigma = 10$, qui se caractérise par une forte déviation de ΔF par rapport à ΔF_N . Nous posons $\mu = 0$ et $\beta = 1$, de sorte qu'on peut directement comparer les variances.

La fig. 4.5 met clairement en évidence la convergence uniforme de ΔF_j dans le cas $\beta\sigma = 0.1$, tandis que dans le cas $\beta\sigma = 10$ la suite des valeurs de ΔF_j converge par paliers et présente des sauts, de plus en plus espacés à mesure que j croît ; ces discontinuités correspondent à des événements rares (ou fluctuations extrêmes) de la distribution $P(W)$.

Une analyse plus détaillée de ces questions peut être trouvée dans [Hum01, ZW02a, ZW02b, ZW03, GRB03] ; nous désirions simplement mettre en évidence quelques caractéristiques du résultat de Jarzynski avant de le tester expérimentalement, puisque l'ensemble des réalisations du travail que l'on peut générer expérimentalement est en nombre évidemment fini. Plutôt que de raffiner l'approche numérique, nous exposons maintenant la relation de Crooks, qui, outre le fait qu'elle sous-tend le résultat de Jarzynski, permet de déterminer d'une autre manière, et de façon plus précise, la variation d'énergie libre ΔF du système durant la transformation de A vers B .

4.3.2 Théorème de fluctuation de Crooks

Peu après que Jarzynski obtint son résultat (4.18), Crooks établit un théorème de fluctuation¹⁸ permettant de déterminer de façon plus précise la variation d'énergie libre ΔF du système durant la transformation de A vers B [Cro99, Cro00, Jar00, JW04].

Les considérations de Crooks sont identiques à celles de Jarzynski (exposées au paragraphe précédent), à ceci près qu'il considère les trajectoires directes x_t [de l'état

¹⁸Qu'on peut en quelque sorte attribuer aux travaux antérieurs de G. Gallavotti [Gal99a, Gal05].

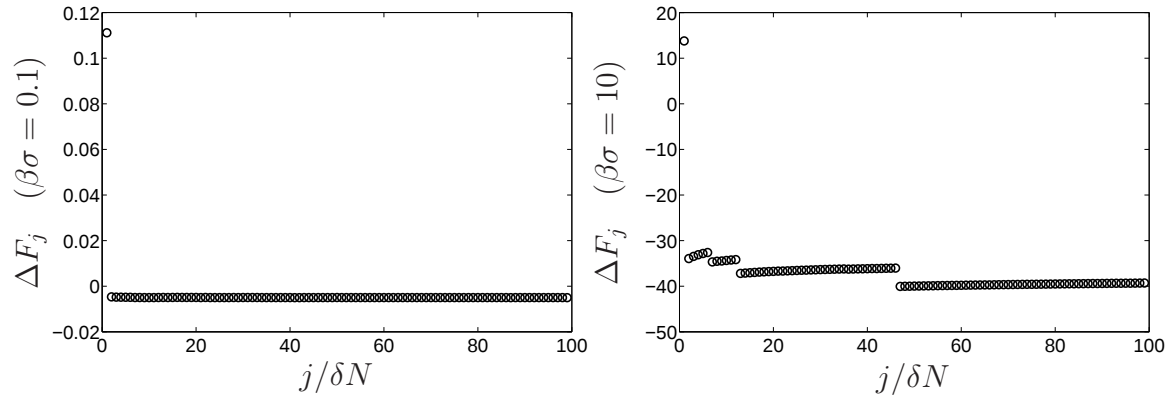


FIG. 4.5 – **Test numérique de l'égalité de Jarzynski (iv).** Le travail W est distribué selon une loi normale $N(\mu, \sigma^2)$ générée sur $N = 10^7$ points, de moyenne μ et de variance σ^2 . Nous étudions la convergence de la suite ΔF_j [cf (4.25)] par pas de $\delta N = 10^5$ points dans le cas $\beta\sigma = 0.1$ (fig. de gauche) et dans le cas $\beta\sigma = 10$ (fig. de droite) ; dans chaque cas $\mu = 0$ et $\beta = 1$.

d'équilibre A ($t = 0$) vers l'état d'équilibre B ($t = t_s$) et renversées dans le temps $x'_{t'} = x_{t-t'}$ [de B ($t = t_s$) vers A ($t = 0$)].

De même qu'on peut calculer le travail W fourni au corps pour une trajectoire x_t lors de la transformation directe [donné par (4.17)], on peut calculer le travail W' fourni au corps pour une trajectoire $x'_{t'}$ lors de la transformation renversée d'après

$$W' = \int_0^{t_s} \partial_t H'_t(x'_t) dt = - \int_0^{t_s} \partial_t H_t(x'_{t_s-t}) dt. \quad (4.26)$$

où $H'(t') = H(t - t')$ est l'énergie du corps lors de la transformation renversée.

Ceci étant, Crooks montre que les densités de probabilité du travail direct $P(W)$ et du travail renversé $P'(-W)$ satisfont à la relation¹⁹

$$P(W) = P'(-W) e^{\beta(W - \Delta F)} = P'(-W) e^{\beta W_{\text{diss}}}, \quad (4.27)$$

où $\Delta F = F_B - F_A$ est la variation d'énergie libre du corps lors de la transformation de A vers B .

Ce résultat appelle plusieurs commentaires. Remarquons tout d'abord que la relation obtenue implique celle de Jarzynski (4.18) : en multipliant chaque membre de (4.27) par $e^{-\beta W}$ et en intégrant sur W , $P'(-W)$ étant normalisée à l'unité par hypothèse.

Ceci est dû au fait que la relation de Crooks, qui donne le rapport $\frac{P(W)}{P'(-W)}$, caractérise plus précisément la distribution du travail que ne le fait l'égalité de Jarzynski, qui donne la quantité intégrée $\langle e^{-\beta W} \rangle$.

Deuxièmement, la relation de Crooks permet de déterminer de façon plus précise la variation d'énergie libre ΔF du système durant la transformation de A vers B .

¹⁹Nous donnons une preuve de ce résultat (due à K. Gawędzki [Gaw05]) dans le cadre d'une dynamique de Langevin dans l'Annexe E.

Pour cela, il suffit de remarquer que le point de croisement des distributions $P(W)$ et $P'(-W)$, s'il existe, c'est-à-dire la valeur du travail pour laquelle $P(W) = P'(-W)$, correspond précisément à ΔF .

Cette détermination est en principe plus précise que celle de Jarzynski, puisque l'intégralité de la distribution $P(W)$ est nécessaire pour évaluer ΔF d'après ce dernier (il faut calculer la quantité intégrée $\langle e^{-\beta W} \rangle$), tandis que l'évaluation de ΔF d'après la relation de Crooks ne nécessite en principe qu'une détermination partielle des distributions $P(W)$ et $P'(-W)$ au voisinage de leur point de croisement. (Les mesures que nous présentons au § 4.4.3 confirment cette observation.)

Nous pouvons être plus quantitatifs dans le cas particulier où les distributions $P(W)$ et $P'(-W)$ sont gaussiennes

$$P(W) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(W-\mu)^2}{2\sigma^2}}, \quad P'(-W) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma'} e^{-\frac{(W+\mu')^2}{2\sigma'^2}}, \quad (4.28)$$

de moyennes et de variances respectives μ , μ' , σ^2 et σ'^2 . Dans ce cas, un calcul simple conduit au résultat suivant :

$$P(W) = P'(-W) e^{-\frac{1}{2(\sigma\sigma')^2}[(\sigma+\sigma')W-(\mu\sigma'-\mu'\sigma)][(\sigma'-\sigma)W-(\mu\sigma'+\mu'\sigma)] + \ln \frac{\sigma'}{\sigma}}. \quad (4.29)$$

En supposant que les déviations quadratiques de W et $-W$ par rapport à leurs moyennes respectives ne diffèrent pas sensiblement l'une de l'autre, on peut poser $\sigma^2 \simeq \sigma'^2$ dans la relation (4.29) qui se simplifie notablement :

$$P(W) = P'(-W) e^{\frac{\mu+\mu'}{\sigma^2}(W-\frac{\mu-\mu'}{2})}. \quad (4.30)$$

En identifiant le résultat obtenu avec la relation de Crooks (4.27), on trouve que la variation d'énergie libre fournie au corps pendant la transformation a pour expression

$$\Delta F = \frac{\mu - \mu'}{2}, \quad \text{tandis que} \quad \sigma^2 = \frac{\mu + \mu'}{\beta} = \frac{2\langle W_{\text{diss}} \rangle}{\beta}. \quad (4.31)$$

Par conséquent, si les distributions $P(W)$ et $P'(-W)$ sont gaussiennes et telles que $\sigma^2 \simeq \sigma'^2$, la variation d'énergie libre peut se calculer uniquement à partir des moyennes μ et μ' . D'ailleurs, si l'on croit à la relation de Crooks (4.27), les variances σ^2 et σ'^2 ne peuvent être qu'égales.

Ce résultat, obtenu dans un cas particulier, met bien en évidence la supériorité de la relation de Crooks sur le résultat de Jarzynski (4.18) pour déterminer la variation d'énergie libre ΔF du système durant la transformation de A vers B .

Il est maintenant clair que la force appliquée au corps peut être mise à profit tant pour évaluer ΔF à partir de la formule de Jarzynski (4.18) qu'à partir de la formule de Crooks (4.27). Pour cela, nous donnons à $\lambda(t)$ la forme indiquée par la fig. 4.6. La force appliquée est une fonction périodique $\lambda(t) = \sum \lambda_0(t - nT_0)$, de période $T_0 = 2t_s$, et dont le motif λ_0 réalise deux ensembles de réalisations du travail direct et renversé. On peut ainsi déterminer les distributions directe et renversée $P(W)$ et $P'(-W)$.

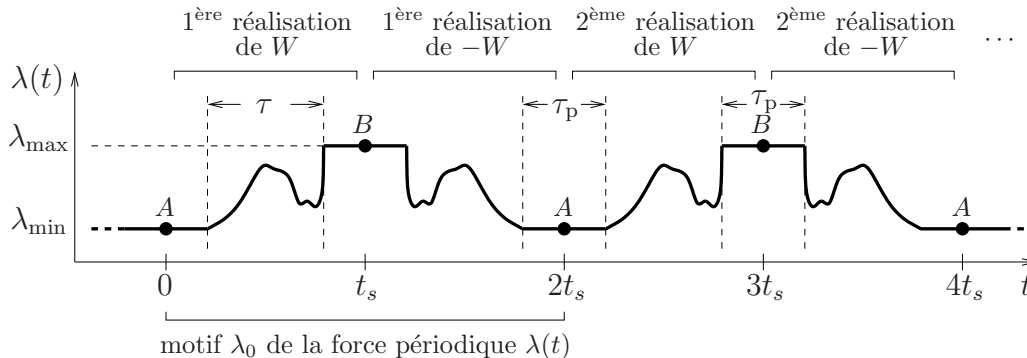


FIG. 4.6 – **Protocole pour évaluer ΔF** . Pour évaluer la variation d'énergie libre ΔF , on applique au système une force périodique $\lambda(t) = \sum \lambda_0(t - nT_0)$, de période $T_0 = 2t_s$ et de motif λ_0 . On réalise ainsi deux ensembles de réalisations du travail direct et renversé qui permettent de déterminer les distributions $P(W)$ et $P'(-W)$. Le temps de montée τ peut être ajusté de telle sorte que $\tau \gg \tau_{\text{relax}}$ ou $\tau \ll \tau_{\text{relax}}$, où τ_{relax} est le temps de relaxation de l'oscillateur. La durée des plateaux τ_p ($\sim$ quelques τ_{relax}) est telle que le système soit à l'équilibre en A et B .

4.4 Test expérimental des relations de Jarzynski et Crooks

Ne serait-ce que par le nombre considérable de publications qui ont été consacrées au sujet [Jar97a, Jar97b, Cro98, Jar98, Kur98, Cro99, MJ99, JM99, Jar99, Mae99, Cro00, Jar00, Kur01, Jar02, Muk03, JW04, CM04, Jar04], les relations de Jarzynski et Crooks semblent avoir acquis le statut de résultat théorique sûr, solidement établi, robuste.

Cependant, E. Cohen et D. Mauzerall ont récemment émis quelques critiques à propos du régime de validité de ces résultats [CM04].

Une telle divergence d'opinion est intéressante en soi. Il est en effet difficile, en règle générale, d'avoir une idée précise de toutes les hypothèses qu'un résultat théorique présuppose : certaines d'entre elles ne sont parfois pas formulées explicitement, et constituent cependant le point de départ du modèle proposé. Par ailleurs, qu'elles soient mentionnées explicitement ou non, ces hypothèses ne correspondent parfois qu'à une classe extrêmement restreinte de systèmes physiques. Donnons quelques exemples (NB : il s'agit plus de points de questionnement que d'affirmations) :

- (i) *Processus de Markov*. Dans son article [Cro98], Crooks démontre le résultat de Jarzynski en assimilant la dynamique du système à un processus de Markov²⁰. Modéliser la dynamique d'un système par un processus de Markov est certes une attitude extrêmement répandue en physique [Lem02, Gil92, Gil93, Gil96, Nel67, vK92, Fel68, Fel66], notamment pour étudier le mouvement brownien, mais qui peut être parfois peu réaliste : par exemple, elle ne rend pas toujours compte des systèmes physiques "à mémoire", ni des corrélations à longue portée. Qu'advient-il

²⁰D'ailleurs, une fois cette hypothèse posée, la preuve du résultat de Jarzynski est élémentaire.

des relations de Jarzynski et Crooks dans ce cas ?

- (ii) *Hypothèse ergodique.* Dans son article fondateur [Jar97b], Jarzynski démontre le résultat (4.18). Sous cette forme, et avec la signification que Jarzynski donne à la moyenne²¹ $\langle \cdot \rangle$, ce résultat ne semble pas dépendre d'une quelconque hypothèse ergodique. Toutefois, il apparaît plus ou moins clairement à la lecture de cet article que l'ergodicité²² du système doit être supposée : en effet, Jarzynski contourne la difficulté du problème dynamique en utilisant une approche statistique, et ne manipule que des distributions d'équilibre "Gibbsiennes" purement "statiques". Or il nous semble qu'une telle approche du problème présuppose une dynamique du système ergodique (du moins en théorie standard), et que son domaine d'applicabilité doit dépendre (au moins implicitement) du temps de relaxation du système²³. Les résultats de Jarzynski et Crooks nécessitent-ils une dynamique ergodique ? Si c'est le cas, comment cela peut-il être possible si une force extérieure d'amplitude arbitrairement élevée et dépendant du temps de façon quelconque est appliquée au système ?

Pour E. Cohen et ses collaborateurs, le résultat de Jarzynski ne serait pas valable pour une transformation quelconque²⁴, mais seulement pour des transformations telles que le corps en question soit faiblement hors d'équilibre. Cela impliquerait notamment qu'il doit être possible de mettre en défaut le résultat de Jarzynski, et donc celui de Crooks, en forçant le corps considéré de manière très irréversible (i.e. pour $\tau/\tau_{\text{relax}} \ll 1$) ainsi qu'à très forte amplitude entre les états d'équilibre initial et final de la transformation.

La controverse lancée par E. Cohen et ses collaborateurs n'ayant pas (encore) abouti au moyen d'arguments théoriques, nous nous proposons de tester expérimentalement les résultats de Jarzynski et Crooks sur un système bien contrôlé : l'oscillateur mécanique amorti auquel nous avons consacré le chapitre 2.

Il est bien évidemment possible de tester ces résultats numériquement, en générant sur ordinateur une dynamique de Langevin, par exemple. Nous choisissons délibérément de tester expérimentalement les résultats de Jarzynski et Crooks car ces derniers constituent, avec le TFD et ses extensions hors d'équilibre, une bonne approche pour l'étude de la dynamique et des échanges de chaleur de systèmes durablement hors d'équilibre, tels les matériaux amorphes relevant de la matière molle (plastiques comme le PMMA ou le PVC, gels comme la laponite) ou de la physique des solides (verres de spin).

La dynamique de ces derniers étant extrêmement difficile à simuler numériquement (essentiellement en raison des capacités de calcul limitées des ordinateurs²⁵), et peu

²¹Qui est précisément celle que nous avons indiquée au § 4.3.1.

²²A ce sujet, les refs. [EE02, Khi49, LP73, Leb93, Leb95, Leb99, Gol01, Bri96, KIUH65, BL67, BLCT59, KTH98a, KTH98b, Gal99b, Dor99, Rue91] sont particulièrement utiles.

²³Cette opinion n'engage que moi. Encore une fois, il n'est pas question ici d'affirmer quoi que ce soit ni de critiquer les résultats de Jarzynski et Crooks, mais de poser des questions que nous jugeons légitimes.

²⁴Rappelons qu'il s'agit du résultat obtenu par Jarzynski, Crooks et leurs collaborateurs.

²⁵On ne peut en effet actuellement simuler la dynamique hors d'équilibre des systèmes mentionnés que sur quelques microsecondes.

(voire pas) étudiée expérimentalement dans le contexte des travaux que nous présentons dans ce manuscrit, il semble pertinent de s'intéresser directement à un système physique réel, sans que nous soyons limités par diverses hypothèses et approximations théoriques.

En outre, s'il est vrai que des expériences de biophysique ont exploité les résultats de Jarzynski et Crooks, notamment afin d'évaluer la variation d'énergie libre de l'ARN lorsqu'on étire ce dernier [LDS⁺02], aucune expérience ne semble avoir été réalisée dans le but de tester ces résultats.

Pour toutes les raisons mentionnées, un tel test se justifie. Pour pouvoir le réaliser, il faut disposer d'un système suffisamment bien contrôlé dont on puisse évaluer la variation d'énergie libre pendant la transformation autrement qu'à partir des formules de Jarzynski et Crooks.

4.4.1 Principe du test

Des arguments classiques permettent d'obtenir une expression simple de la variation d'énergie libre ΔF de l'oscillateur pendant la transformation réalisée.

Selon la mécanique, la variation d'énergie du corps entre les instants $t = 0$ et $t = t_s$ $\int_0^{t_s} \partial_t E_t(p, q) dt$ est égale à la somme des variations de l'énergie cinétique $\int_0^{t_s} \partial_t T_t(p) dt$ et de l'énergie potentielle $\int_0^{t_s} \partial_t V_t(q) dt$. Dans le cas considéré, la variation d'énergie cinétique entre les états A et B est en moyenne nulle (aux fluctuations près), de sorte que $\left\langle \int_0^{t_s} \partial_t E_t(p, q) dt \right\rangle = \left\langle \int_0^{t_s} \partial_t V_t(q) dt \right\rangle$ où $V_t(q; \lambda) = \frac{1}{2}kq^2 - \lambda q$.

L'équation du mouvement du degré de liberté q étant de la forme $m\ddot{q} + \eta\dot{q} + kq = \lambda$, sa valeur moyenne d'équilibre, correspondant à $\lambda_{\max}$, est donnée par $\langle q_{\max} \rangle = \frac{\lambda_{\max}}{k}$ et son carré moyen par $\langle q_{\max}^2 \rangle = (\frac{\lambda_{\max}}{k})^2$ (aux fluctuations près²⁶). La variation d'énergie du corps vaut donc en moyenne $\Delta E = \Delta V = \frac{1}{2}k \langle q_{\max}^2 \rangle - \lambda_{\max} \langle q_{\max} \rangle = -\frac{\lambda_{\max}^2}{2k} = -\frac{1}{2}k \langle q_{\max} \rangle^2$.

On peut identifier la variation d'énergie moyenne ΔE ainsi obtenue à la variation d'énergie libre ΔF par le procédé suivant. Comme il est d'usage en thermodynamique, l'énergie interne du corps $E = E(S, V, N)$ est une fonction de son entropie S , volume V et nombre de particules N , ce que nous écrivons en terme de différentielles $dE = TdS - PdV + \mu dN$, où T désigne la température du corps, P la pression et μ le potentiel chimique.

L'énergie étant une grandeur extensive, T , P et μ sont liées par la relation²⁷ $SdT - VdP + Nd\mu = 0$, soit en terme de différences finies $S\Delta T - V\Delta P + N\Delta\mu = 0$, avec par ailleurs $\Delta F = \Delta E - T\Delta S - S\Delta T$. Ainsi, pour identifier la variation d'énergie du corps ΔE écrite ci-dessus à la variation d'énergie libre du corps ΔF , il faut montrer que $\Delta S = \Delta T = 0$. Puisque par hypothèse nous avons $T_A = T_B = T_{\text{thermostat}}$, nous avons bien $\Delta T = T_B - T_A = 0$ (ce résultat peut aussi s'obtenir à partir de la relation de Gibbs-Duhem, en utilisant le fait que nos expériences correspondent précisément à $\Delta P = \Delta\mu = 0$). Le terme entropique $T\Delta S$ est plus problématique à analyser. Toutefois, si l'on

²⁶Si l'on désire tenir compte de ces dernières, il faut ajouter $\frac{1}{2}k_B T$ dans l'expression de $\langle q_{\max}^2 \rangle$, en vertu de l'équipartition de l'énergie.

²⁷Baptisée relation de Gibbs-Duhem [Cal85].

considère que l'on a à faire à un système purement mécanique²⁸, alors $\Delta S = 0$. Grosso modo, cela revient à assimiler notre système expérimental (l'oscillateur harmonique amorti viscoélastique) à un système à un degré de liberté effectif (macroscopique), ce qui impose $\Delta S = 0$ en prenant le logarithme. Ainsi, on a simplement

$$\Delta E = \Delta F = -\frac{1}{2}k \langle q_{\max} \rangle^2 = -\frac{\lambda_{\max}^2}{2k}. \quad (4.32)$$

Nous disposons donc d'un estimateur relativement robuste de la variation d'énergie libre du corps pendant la transformation, que nous allons comparer aux valeurs tirées des relations de Jarzynski (4.18) et Crooks (4.27).

4.4.2 Travail classique et variation d'énergie libre intrinsèque

En réalité, nous disposons d'une autre grandeur pour évaluer la variation d'énergie libre fournie au corps pendant la transformation : le travail classique W_{cl} effectué par la force extérieure $\lambda(t)$ sur le corps pendant la transformation. Ce dernier est lié au travail thermodynamique W par la relation suivante²⁹ :

$$W = -\int_0^{t_s} \dot{\lambda} q \, dt = -[\lambda q]_0^{t_s} - W_{\text{cl}}, \quad W_{\text{cl}} = -\int_0^{t_s} \lambda \dot{q} \, dt. \quad (4.33)$$

(Nous affectons le travail classique W_{cl} d'un signe moins afin que ce dernier obéisse à la même convention de signe que W .)

Cette décomposition est similaire à celle que nous avons effectuée au § 4.3.1 en écrivant $W = \Delta F + W_{\text{diss}}$ [cf (4.22)], puisqu'à nouveau nous exprimons W comme la somme d'une quantité ne dépendant que des états initial et final de la transformation, $-[\lambda q]_0^{t_s}$, et d'une quantité fluctuante, W_{cl} , qui dépend non seulement des états initial et final de la transformation mais aussi de la nature précise de cette dernière (comme W).

Le terme aux bornes $-[\lambda q]_0^{t_s}$, quant à lui, est simplement la variation d'énergie potentielle du corps induite par la force pendant la transformation.

Cette observation en appelle une autre³⁰ : si l'on désire évaluer la variation d'énergie libre intrinsèque du corps pendant la transformation, il faut soustraire la quantité $-[\lambda q]_0^{t_s}$ à ΔF , que cette dernière soit donnée par (4.18) ou par (4.21), ce qui revient à ne tenir compte que de l'énergie potentielle sans force appliquée $V_t(q) = \frac{1}{2}kq^2$ pour évaluer ΔF comme nous l'avons fait plus haut.

Ainsi, si nous notons ΔF_0 la variation d'énergie libre intrinsèque du corps pendant la transformation

$$\Delta F_0 = \Delta F - \Phi, \quad \text{où} \quad \Phi \equiv -[\lambda q]_0^{t_s}. \quad (4.34)$$

²⁸A ce propos, voir les compléments 2-D et 3-L du livre de Diu [DGLR89].

²⁹Obtenue par intégration par parties.

³⁰Qu'on peut par ailleurs trouver dès les premières pages des *principes élémentaires de mécanique statistique* de J. Gibbs [Gib81].

Comme nous l'avons indiqué plus haut, nos expériences correspondent à une équation du mouvement linéaire de la forme $m\ddot{q} + \eta\dot{q} + kq = \lambda$. Dans ce cas ΔF [donnée par la relation (4.32)] et ΔF_0 coïncident au signe près :

$$\Delta F_0 = -\Delta F = \frac{1}{2}k \langle q_{\max} \rangle^2 = \frac{\lambda_{\max}^2}{2k}. \quad (4.35)$$

Cette différence entre ΔF et ΔF_0 se manifeste de façon particulièrement claire lorsque le système est non linéaire : par exemple si son équation du mouvement est de la forme $m\ddot{q} + \eta\dot{q} + \frac{1}{2}kq^2 = \lambda$, c'est-à-dire pour $V_t(q; \lambda) = \frac{1}{3!}kq^3 - \lambda q$. Dans ce cas, un calcul simple conduit à $\Delta F_0 = \frac{1}{3}\sqrt{\frac{2}{k}}\lambda_{\max}^{3/2}$ tandis que $\Delta F = -2\Delta F_0$.

Remarquons enfin que le travail classique W_{cl} permet de tester les résultats de Jarzynski et Crooks d'une deuxième manière. Nous usons pour cela d'un argument heuristique et nous notons μ_{cl} et μ'_{cl} les valeurs moyennes des travaux classiques direct et renversé, de distributions $P(W_{\text{cl}})$ et $P'(-W_{\text{cl}})$.

A moins que la force appliquée ne soit conservative (auquel cas le travail classique ne dépend que des états initial et final de la transformation), le travail classique dépend de la nature précise de la transformation entre les états d'équilibre initial et final (comme W).

Aussi, si l'on considère une transformation telle que les travaux classiques direct et renversé soient radicalement différents, par exemple si le corps considéré dissipe plus d'énergie durant la transformation de A vers B que durant la transformation de B vers A , et si les distributions $P(W_{\text{cl}})$ et $P'(-W_{\text{cl}})$ sont gaussiennes, il est clair, d'après la relation (4.30) du § 4.3.2, que le point de croisement des distributions $P(W_{\text{cl}})$ et $P'(-W_{\text{cl}})$, s'il existe, coïncide précisément avec la variation d'énergie libre du corps ΔF , qui est la seule quantité indépendante de la nature de la transformation.

Si les distributions $P(W_{\text{cl}})$ et $P'(-W_{\text{cl}})$ sont gaussiennes, le travail dissipé durant la transformation, quant à lui, doit être tel que

$$\mu_{\text{cl}} + \mu'_{\text{cl}} = -2 \langle W_{\text{diss}} \rangle. \quad (4.36)$$

En revanche nous n'avons pas de relation du type $\beta\sigma_{\text{cl}}^2 = \mu_{\text{cl}} + \mu'_{\text{cl}}$, qui ne peut s'obtenir qu'à partir de la relation de Crooks (4.27) dans le cas gaussien.

Dans le cas où les distributions $P(W_{\text{cl}})$ et $P'(-W_{\text{cl}})$ sont gaussiennes de variances σ_{cl}^2 et $\sigma'_{\text{cl}}{}^2$, on peut obtenir des relations analogues à (4.29) et (4.30) pour le travail classique :

$$\Delta F = \frac{\mu_{\text{cl}} - \mu'_{\text{cl}}}{2} \quad \text{pour} \quad \sigma_{\text{cl}}^2 \simeq \sigma'_{\text{cl}}{}^2. \quad (4.37)$$

Noter que les observations faites plus haut ainsi que les résultats (4.36) et (4.37), qui valent pour le travail classique, s'appliquent a fortiori au travail thermodynamique W , indépendamment de la relation de Crooks (4.27), pour peu que ce dernier ait des distributions directe et renversée $P(W)$ et $P'(-W)$ gaussiennes.

Nous disposons donc de deux estimateurs de la variation d'énergie libre du corps pendant la transformation [formule (4.32) et point de croisement des distributions du

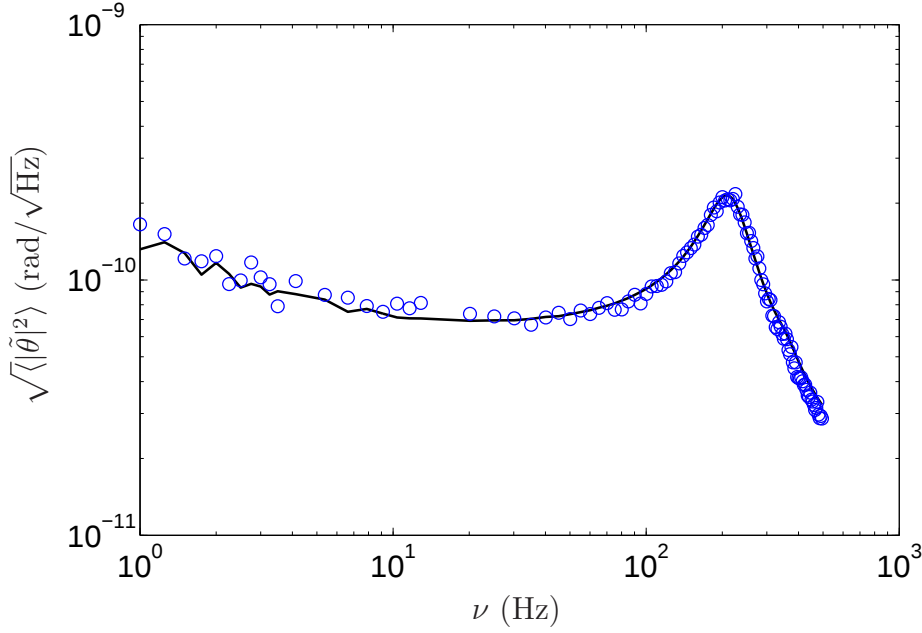


FIG. 4.7 – **Vérification du TFD.** Nous représentons le spectre de fluctuation $\langle |\tilde{\theta}|^2 \rangle$ obtenu à $M_{\text{ext}} = 0$ (ligne continue) ainsi que le spectre de fluctuation $\frac{4k_B T}{2\pi a \nu} \text{Im } \tilde{\chi}'$ tiré de la mesure de la réponse $\tilde{\chi}'$ ($\circ$). Les deux spectres se superposent exactement l'un sur l'autre : le TFD est vérifié (cf chap. 2 pour les notations).

travail classique dans le cas gaussien], que nous allons comparer aux valeurs tirées des relations de Jarzynski (4.18) et Crooks (4.27).

4.4.3 Mesures

Le système auquel nous nous proposons de faire subir une transformation entre ses états d'équilibre initial et final A et B est l'oscillateur mécanique amorti auquel nous avons consacré le chapitre 2. Pour des raisons de facilité de mise en œuvre et de reproductibilité, nous portons notre choix sur l'oscillateur en torsion, représenté sur les figs 2.10, 2.14 et 2.12 des §§ 2.3.2 et 2.3.4.

Avant toute chose, nous nous assurons que le théorème fluctuation-dissipation est vérifié lorsqu'aucun moment de force n'est appliqué à l'oscillateur : c'est effectivement ce que reporte la fig. 4.7.

Afin de déterminer ΔF d'après les résultats de Jarzynski et Crooks, nous appliquons à l'oscillateur un moment de force périodique $M(t) = \sum M_0(t - nT_0)$, de période $T_0 = 2t_s$ et de motif M_0 , dans le but de déterminer les distributions du travail direct et renversée $P(W)$ et $P'(-W)$.

Noter que $\Delta F_0 = -\Delta F$, où ΔF_0 désigne la variation d'énergie libre intrinsèque de l'oscillateur pendant la transformation, puisque ce dernier est un système linéaire [voir le § 4.4.2, relations (4.33)-(4.34), pour les définitions de ΔF_0 et Φ , que nous ne rappelons pas ici].

	a ^(*)	b ^(*)	c ^(*)	d ^(*)	e ^(*)	f ^(*)	g ^(*)	h ^(**)	i ^(**)
ν_0 (Hz)	326.3	326.3	326.3	326.3	326.3	343.4	343.4	348.2	348.2
τ_{relax} (ms)	23.5	23.5	23.5	23.5	23.5	34.2	34.2	619.8	619.8
τ/τ_{relax}	8.49	0.86	3.52	2.79	4.2	0.12	0.12	0.08	0.08
$\tau_p/\tau_{\text{relax}}$	33.76	3.38	14.12	11.31	17.1	5.61	5.61	—	—
$ M_{\text{max}} $ (pN m)	8.34	4.23	4.28	2.95	0.84	11.76	22.09	5.83	14.92

TAB. 4.3 – **Configurations expérimentales envisagées.** Les symboles ^(*) et ^(**) indiquent respectivement si l’oscillateur est immergé ou non dans un fluide visqueux ; τ_p désigne la durée d’un plateau (cf fig. 4.6).

Comme l’indique la fig. 4.6 du § 4.3.2, le moment de force appliqué se caractérise par son temps de montée τ et son amplitude maximale M_{max} ; nous prendrons systématiquement $M_{\text{min}} = 0$.

Le temps de montée τ doit être comparé au temps de relaxation de l’oscillateur τ_{relax} (cf chap. 2) : pour $\tau \gg \tau_{\text{relax}}$, les chemins empruntés par le système seront réversibles tandis que pour $\tau \ll \tau_{\text{relax}}$ ils seront irréversibles ; le cas intermédiaire $\tau \lesssim \tau_{\text{relax}}$ sera sujet à caution (régime faiblement irréversible).

Nous avons donc effectué trois séries d’expériences correspondant à chacun de ces cas, ainsi qu’une quatrième série d’expériences, plus “exotique”, dont la table 4.3 donne les caractéristiques essentielles.

Transformations réversibles

Nous commençons par examiner le cas d’une transformation réversible correspondant à un moment appliqué $M(t)$ en forme de rampes et plateaux, comme l’indique la fig. 4.8(i), conformément à ce que nous avons annoncé précédemment au § 4.3.2 (cf fig. 4.6).

Le temps de montée τ du moment appliqué $M(t)$, indiqué sur la fig. 4.8(i), est donc tel que $\tau \gg \tau_{\text{relax}}$, avec $\tau_{\text{relax}} = 23.5$ ms. L’oscillateur considéré a une constante (de rappel) de torsion $C = 5.25 \times 10^{-4}$ N m rad⁻¹ et est amorti par une huile minérale d’indice optique $n = 1.65$, de coefficient de viscosité $\nu = 121.3$ mPas et de densité $\rho = 0.9 \rho_{\text{eau}}$ à $T = 21.3$ °C (température de travail).

Nous effectuons quatre expériences, que nous numérotions a), c), d) et e), correspondant à un moment de force appliqué d’amplitude maximale $M_{\text{max}} = 8.34, 4.23, 4.28$ et 0.84 pN m, de temps de montée correspondant $\tau = 199.5, 20.2, 65.6$ et 99.6 ms, comme l’indique plus bas la table 4.4.

Dans un premier temps, nous remarquons que l’enveloppe du spectre du déplacement angulaire θ , qu’indique la fig. 4.8(iii), correspondant à la série temporelle $\theta(t)$ représentée sur la fig. 4.8(ii), n’est absolument pas modifiée par l’application du moment $M(t)$: l’enveloppe de $\sqrt{\langle |\theta|^2 \rangle}$ correspond précisément à celle du spectre de fluctuation à l’équilibre de l’oscillateur, représenté sur la fig. 4.7. Le spectre mesuré à $M(t) \neq 0$ se

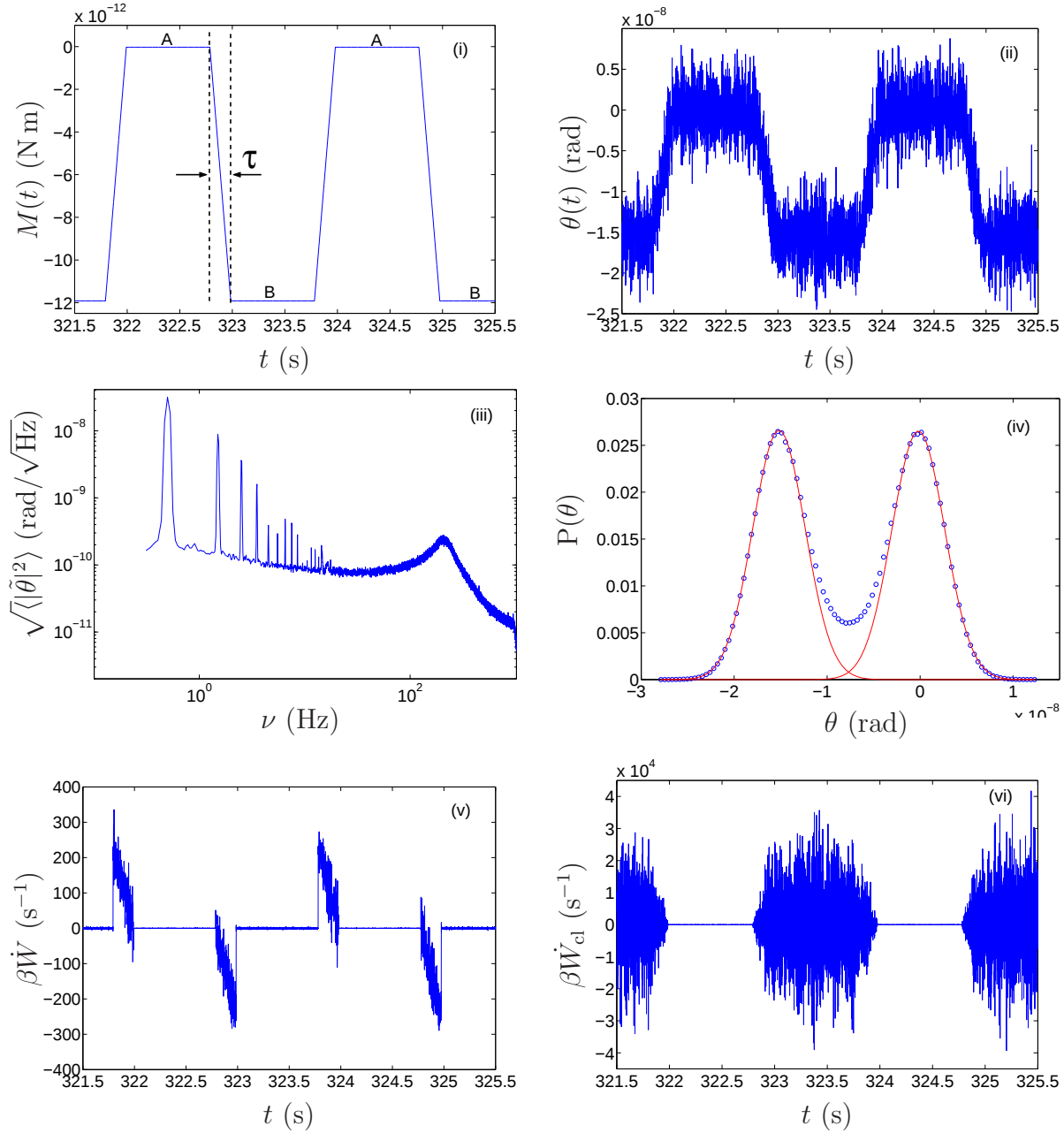


FIG. 4.8 – **Transformations réversibles.** Oscillateur immergé dans l'huile [cas a)] : (i) Moment de force appliqué $M(t)$, (ii) Déplacement angulaire induit $\theta(t)$, (iii) Sa densité spectrale $\sqrt{\langle |\tilde{\theta}|^2 \rangle}$, (iv) Sa pdf $P(\theta)$ (symboles $\circ$; ajustements gaussiens correspondant aux états A et B représentés en lignes continues), (v) Puissance thermodynamique injectée $\dot{W} = -\dot{M}\theta$, (vi) Puissance classique injectée $\dot{W}_{cl} = -M\dot{\theta}$.

distingue du spectre de fluctuation à l'équilibre seulement par la présence des harmoniques du moment appliqué.

La fig. 4.8(iv) reporte la densité de probabilité $P(\theta)$ correspondant au déplacement angulaire de la fig. 4.8(ii). Nous remarquons que $P(\theta)$ est gaussienne aux voisinages des angles θ_A et θ_B correspondant aux états d'équilibre A et B , indiqués sur la fig. 4.8(i).

Pour les valeurs intermédiaires de l'angle $\theta \in [\theta_B + \varepsilon, \theta_A - \varepsilon]$ ($\varepsilon \simeq 5 \times 10^{-7}$ rad sur la fig. 4.8(iv)), il est d'ailleurs possible de montrer (cf Annexe F) que l'on a approximativement

$$P(\theta) d\theta \sim \frac{d\theta}{\pi \sqrt{A^2 - \theta^2}}, \quad (4.38)$$

où A est un paramètre d'ajustement.

Enfin, les figs. 4.8(v) et 4.8(vi) reportent les puissances classiques $\dot{W}_{cl} = -M\dot{\theta}$ et thermodynamique $\dot{W} = -\dot{M}\theta$ injectées dans le système lors de la transformation. Nous remarquons que ces dernières, bien que n'étant pas indépendantes [cf (4.33)], sont complémentaires en ce sens que $\dot{W} \neq 0$ pour $\dot{M} \neq 0$ tandis que $\dot{W}_{cl} \neq 0$ pour $M \neq 0$.

Ces figures mettent bien en évidence le fait que c'est le travail thermodynamique qu'il convient de considérer pour calculer la variation d'énergie libre $\Delta F = F_B - F_A$ entre les états d'équilibre A et B , puisque ce dernier n'est sensible qu'aux variations du moment appliqué M , et que c'est précisément lorsque ce dernier varie de manière appréciable que les échanges d'énergie sont les plus significatifs.

Afin de tester les résultats de Jarzynski (4.18) et Crooks (4.27), nous calculons les travaux direct et renversé W et $-W$ pour chaque réalisation $A \mapsto B$ et $B \mapsto A$, respectivement, comme l'indiquent les figs. 4.6 et 4.8(i). Nous pouvons ainsi déterminer les densités de probabilité des travaux direct et renversé $P(W)$ et $P'(-W)$, respectivement. Et nous opérons de la même manière pour le travail classique.

Enfin, nous calculons la variation d'énergie libre du corps pendant la transformation d'après la formule (4.35), comme nous l'avons indiqué au § 4.4.2.

Puisque c'est la variation d'énergie libre intrinsèque du système ΔF_0 pendant la transformation qui est la grandeur pertinente (cf début de ce paragraphe et § 4.4.2), nous ne nous intéressons qu'à cette dernière [voir la relation (4.34) pour la définition de ΔF_0 et Φ].

La fig. 4.9 représente les fonctions de distribution des travaux thermodynamique et classique directes et renversées obtenues dans les cas a) et c) (voir aussi la table 4.4 plus bas).

Dans tous les cas nous obtenons des distributions gaussiennes, dont les ajustements sont représentés par les lignes continues (symboles $\circ$ et $\square$: données expérimentales correspondant aux transformations directes et renversées), et dont nous notons W_0 et $W_{cl,0}$ les points de croisement respectifs.

D'après la relation de Crooks (4.27), W_0 doit correspondre à ΔF , tandis que du fait du caractère gaussien des distributions du travail classique, $W_{cl,0}$ doit correspondre à

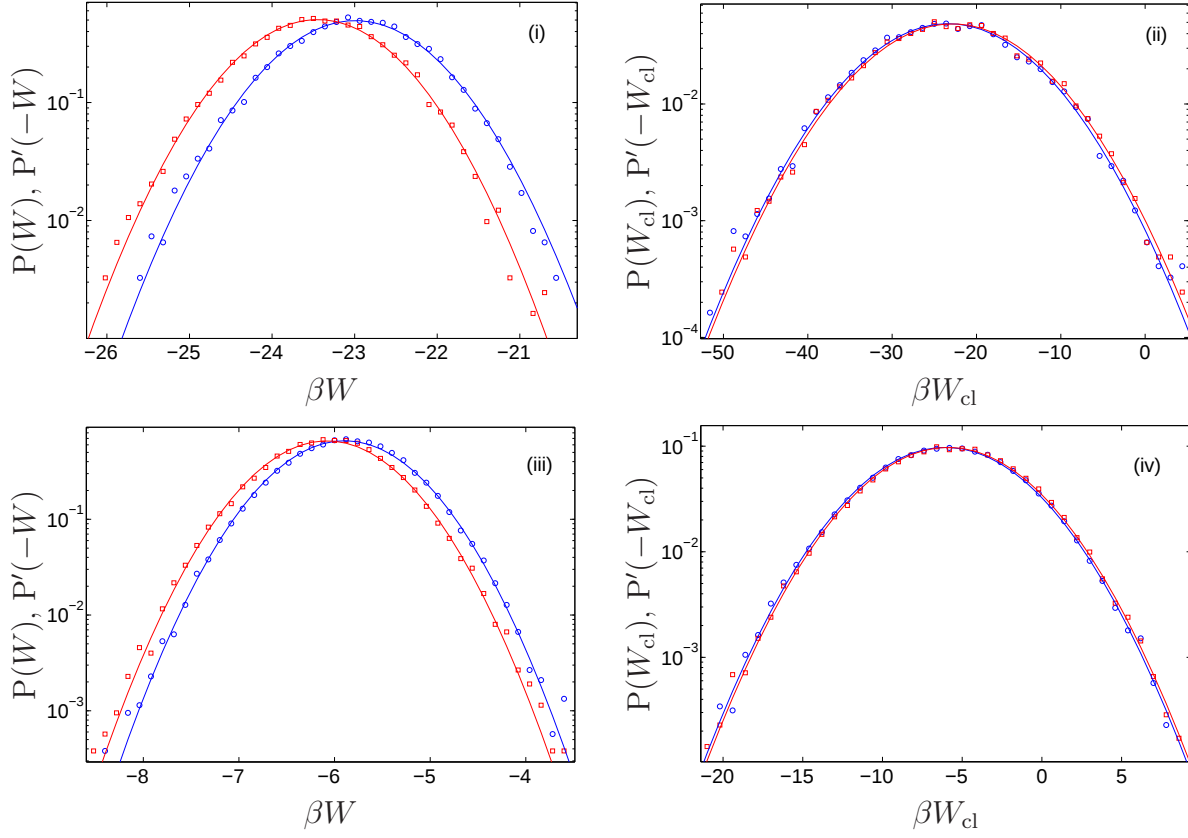


FIG. 4.9 – **Transformations réversibles.** Cas a) : (i) $P(W)$ et $P'(-W)$, (ii) $P(W_{cl})$ et $P'(-W_{cl})$; Cas c) : (iii) $P(W)$ et $P'(-W)$, (iv) $P(W_{cl})$ et $P'(-W_{cl})$ (les pdfs directes et renversées sont représentées par les symboles $\circ$ et $\square$, respectivement, tandis que les ajustements gaussiens sont représentés par les lignes continues).

τ/τ_{relax}	M_{max}	$-(\Delta F + \Phi)$	$\Delta F' + \Phi$	$-(W_0 + \Phi)$	$-W_{\text{cl},0}$	ΔV_0	$ \Delta F_{\odot} $
8.5 ^{a)}	8.3	23.5	23.1	23.5	23.4	23.8	1.0
3.5 ^{c)}	4.3	6.1	5.9	6.5	6.1	6.1	0.4
2.8 ^{d)}	3.0	2.8	2.6	3.2	2.9	2.7	0.3
4.2 ^{e)}	0.8	0.21	0.20	0.22	0.21	0.22	0.04

TAB. 4.4 – **Transformations réversibles**. Energies libres des cas a), c), d) et e) exprimées en unité de $k_B T$ (les valeurs de M_{max} sont indiquées en pN m). $\Delta V_0 = \frac{M_{\text{max}}^2}{2C}$ désigne l'estimateur classique (4.35) [cf § 4.4.2 ; ici $C = 5.25 \times 10^{-4} \text{ N m rad}^{-1}$].

ΔF (cf § 4.4.2).

Dans le cas a), nous trouvons $-(W_0 + \Phi) \simeq 23.5 k_B T$ pour point de croisement des distributions $P(W)$ et $P'(-W)$, tandis que le point de croisement des distributions $P(W_{\text{cl}})$ et $P'(-W_{\text{cl}})$ vaut $-W_{\text{cl},0} \simeq 23.4 k_B T$.

Ces valeurs doivent être comparées à notre estimateur classique, qui vaut dans ce cas $\Delta V_0 \simeq 23.8 k_B T$. L'application de la formule de Jarzynski (4.18) à l'ensemble des réalisations du travail thermodynamique correspondant aux transformations directes et renversées fournit $-(\Delta F + \Phi) \simeq 23.5 k_B T$ et $\Delta F' + \Phi \simeq 23.1 k_B T$, respectivement.

Nous indiquons dans la table 4.4 les résultats obtenus dans les cas c), d) et e), où figure en outre l'estimateur $|\Delta F_{\odot}|$, correspondant à la variation d'énergie libre calculée d'après la formule de Jarzynski (4.18) pour la transformation $A \mapsto A$ (nous n'indiquons pas la valeur correspondant à la transformation $B \mapsto B$, qui est quantitativement la même). Comme nous nous y attendons, ce dernier est nul aux erreurs expérimentales de mesures près.

Dans tous les cas, les distributions directes et renversées des travaux thermodynamiques et classiques sont gaussiennes, et les différents estimateurs de la variation d'énergie libre ΔF_0 sont en excellent accord.

Voyons si nous sommes conduits aux mêmes observations lorsque nous faisons subir à l'oscillateur des transformations faiblement irréversibles.

Transformations faiblement irréversibles

Afin de tester les relations de Jarzynski (4.18) et Crooks (4.27) dans le régime faiblement irréversible, nous envisageons des transformations telles que $\tau \lesssim \tau_{\text{relax}}$, et pour lesquelles le moment appliqué est toujours en forme de rampes et plateaux, comme l'indique la fig. 4.8(i). Les valeurs de τ et de M_{max} que nous avons considéré sont indiquées dans la table 4.5.

Noter qu'entre-temps il a été nécessaire de remplacer l'oscillateur, du fait de sa détérioration par l'huile (cf chap. 2) : pour les cas f) et g), ce dernier n'a donc plus la même constante de torsion C que nous avons indiquée plus haut.

τ/τ_{relax}	M_{max}	$-(\Delta F + \Phi)$	$\Delta F' + \Phi$	$-(W_0 + \Phi)$	$-W_{\text{cl},0}$	ΔV_0	$ \Delta F_{\text{cl}} $
0.85 ^{b)}	4.2	6.6	6.1	6.0	6.6	6.1	1.0
3.5 ^{c)}	6.3	6.1	5.9	6.5	6.1	6.1	0.4
2.8 ^{d)}	3.0	2.8	2.6	3.2	2.9	2.7	0.3
4.2 ^{e)}	0.8	0.21	0.20	0.22	0.21	0.22	0.04
0.11 ^{f)}	11.8	33	30.8	32.54	31.15	31.4	3.6
0.11 ^{g)}	22.1	117.6	110.5	114	110.1	111	15.1

TAB. 4.5 – **Transformations faiblement irréversibles.** Energies libres des cas b)-e), f) et g) exprimées en unité de $k_B T$ (les valeurs de M_{max} sont indiquées en pN m). $\Delta V_0 = \frac{M_{\text{max}}^2}{2C}$ désigne l'estimateur classique (4.35) [cf § 4.4.2 ; $C = 5.25 \times 10^{-4}$ N m rad⁻¹ pour les cas b)-e) tandis que $C = 5.5 \times 10^{-4}$ N m rad⁻¹ pour les cas f) et g)].

Cette étude, dont les résultats sont indiqués dans la table 4.5, fournit essentiellement les mêmes résultats que pour les transformations réversibles que nous avons envisagées précédemment : dans tous les cas, les distributions du travail sont gaussiennes, leurs points de croisement correspondent à notre estimateur classique ΔV_0 , lui-même en excellent accord avec la variation d'énergie libre tirée de la formule de Jarzynski (4.18).

Transformations irréversibles

Venons-en maintenant au cas le plus intéressant : celui des transformations irréversibles, pour lesquelles $\tau \ll \tau_{\text{relax}}$.

A nouveau, il a été nécessaire entre-temps de remplacer l'oscillateur, du fait de sa détérioration par l'huile (les valeurs de la constante de torsion de l'oscillateur sont indiquées plus bas dans la table 4.6). Comme dans les deux cas précédents, le moment appliqué est en forme de rampes et plateaux, comme l'indique la fig. 4.8(i).

La fig. 4.10 reporte les fonctions de distribution des travaux thermodynamique et classique directes et renversées obtenues dans le cas g) (voir aussi la table 4.6 plus bas), correspondant à $\tau/\tau_{\text{relax}} = 0.11$ et $M_{\text{max}} = 22.1$: encore un fois, il s'agit de gaussiennes.

Signalons qu'il s'agit de la transformation la plus irréversible que nous ayons pu envisager avec notre dispositif expérimental (nous verrons plus loin au §4.5 les limitations expérimentales des résultats de Jarzynski et Crooks).

Nous indiquons dans la table 4.6 les résultats obtenus. A nouveau, nous obtenons des distributions du travail gaussiennes, dont les points de croisement correspondent à notre estimateur classique ΔV_0 , ce dernier étant en excellent accord avec la variation d'énergie libre tirée de la formule de Jarzynski (4.18).

Transformations “exotiques”

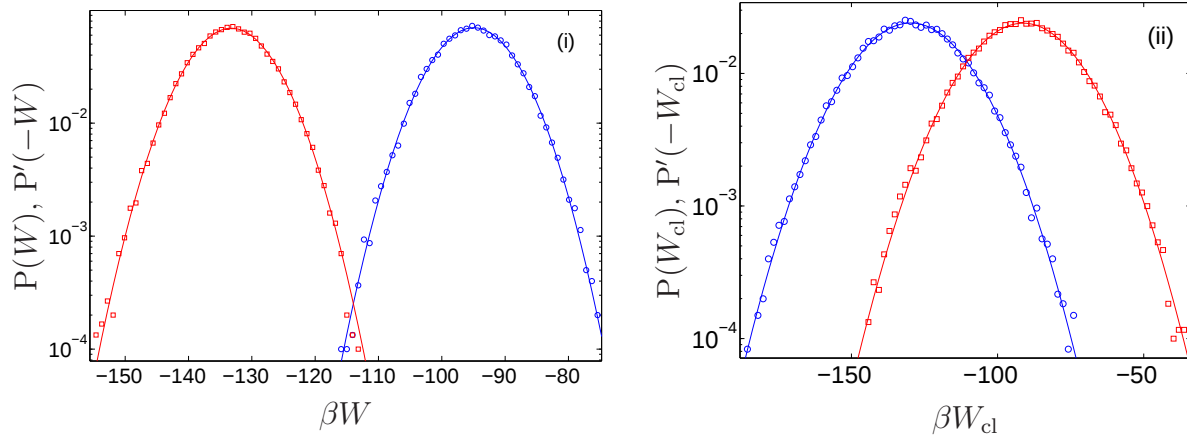


FIG. 4.10 – **Transformation irréversible.** Cas g) : (i) $P(W)$ et $P'(-W)$, (ii) $P(W_{cl})$ et $P'(-W_{cl})$ (les pdfs directes et renversées sont représentées par les symboles $\circ$ et $\square$ respectivement, tandis que les ajustements gaussiens sont représentés par les lignes continues).

τ/τ_{relax}	M_{max}	$-(\Delta F + \Phi)$	$\Delta F' + \Phi$	$-(W_0 + \Phi)$	$-W_{cl,0}$	ΔV_0	$ \Delta F_{\odot} $
0.85 ^{b)}	4.2	6.6	6.1	6.0	6.6	6.1	1.0
0.11 ^{f)}	11.8	33	30.8	32.54	31.15	31.4	3.6
0.11 ^{g)}	22.1	117.6	110.5	114	110.1	111	15.1

TAB. 4.6 – **Transformations irréversibles.** Energies libres des cas b), f) et g) exprimées en unité de $k_B T$ (les valeurs de M_{max} sont indiquées en pN m). $\Delta V_0 = \frac{M_{\text{max}}^2}{2C}$ désigne l'estimateur classique (4.35) [cf § 4.4.2 ; $C = 5.25 \times 10^{-4}$ N m rad $^{-1}$ pour le cas b) tandis que $C = 5.5 \times 10^{-4}$ N m rad $^{-1}$ pour les cas f) et g)].

τ/τ_{relax}	M_{max}	$-(\Delta F + \Phi)$	$\Delta F' + \Phi$	$-(W_0 + \Phi)$	$-W_{\text{cl},0}$	ΔV_0	$ \Delta F_{\text{cl}} $
0.08 ^{h)}	5.8	10.3	10.0	10.1	10.1	10.3	0.4
0.08 ⁱ⁾	14.9	67.4	65.5	66.8	66.4	67.5	2.4

TAB. 4.7 – **Transformations “exotiques”**. Energies libres des cas h) et i) exprimées en unité de $k_B T$ (les valeurs de M_{max} sont indiquées en pN m). $\Delta V_0 = \frac{M_{\text{max}}^2}{2C}$ désigne l’estimateur classique (4.35) [cf § 4.4.2 ; ici, $C = 1.6 \times 10^{-4}$ N m rad⁻¹].

Pour conclure cette étude expérimentale, nous examinons un type de transformation moins conforme à l’hypothèse fondamentale de Jarzynski et Crooks, selon laquelle le système doit impérativement être dans des états initial et final d’équilibre A et B .

Cette fois-ci, non seulement la transformation est irréversible en ce sens que $\tau/\tau_{\text{relax}} \ll 1$ (voir plus bas pour la définition de τ), mais le temps de résidence dans les états A et B n’est pas suffisant pour que le système y atteigne l’équilibre. Pour ce faire, nous appliquons un moment de force tel que

$$M(t) = M_{\text{max}} \sin^2(\omega t), \quad (4.39)$$

et pour lequel $\tau \equiv \pi/2\omega \ll \tau_{\text{relax}}$ (voir la table 4.7 pour les valeurs de τ/τ_{relax} et M_{max}).

Bien que les maxima et les minima du moment appliqué ne correspondent en aucune façon à des états d’équilibre de l’oscillateur, nous les définissons comme étant les états initial A et final B d’une réalisation de la transformation $A \mapsto B$, afin de tester³¹ les relations de Jarzynski et Crooks.

Les figs. 4.11 et 4.12 représentent le moment de force appliqué $M(t)$, le déplacement angulaire induit $\theta(t)$, ainsi que les puissances thermodynamique P et classique P_{cl} injectées dans le système dans les cas h) et i), respectivement.

Nous indiquons dans la table 4.7 les résultats obtenus. Contre toute attente, nous obtenons encore une fois des distributions du travail gaussiennes, dont les points de croisement correspondent à notre estimateur classique ΔV_0 , ce dernier étant en excellent accord avec la variation d’énergie libre tirée de la formule de Jarzynski (4.18).

Résumé des résultats obtenus

Nous rassemblons les différents résultats obtenus dans la table 4.8.

Notre étude expérimentale des relations de Jarzynski (4.18) et Crooks (4.27) permet de trancher partiellement le débat récemment amorcé par Cohen et ses collaborateurs [CM04].

³¹Il s’agit d’un abus de langage, car nous ne testons pas véritablement ici les résultats de Jarzynski et Crooks, dans la mesure où la définition des états A et B est affaire de convention, l’oscillateur n’atteignant jamais l’équilibre.

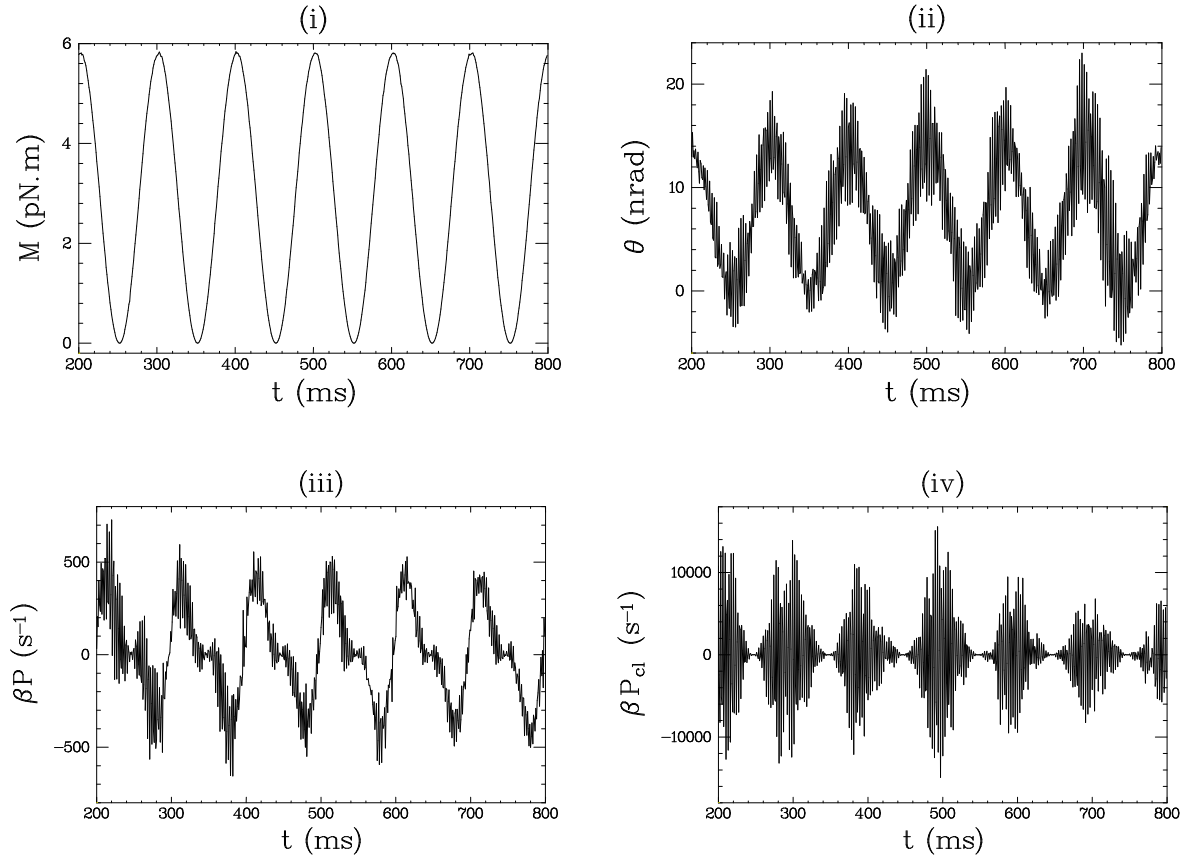


FIG. 4.11 – **Transformation “exotique”**. Cas h) : moment de force appliqué $M(t)$ (i), déplacement angulaire induit $\theta(t)$ (ii), puissances thermodynamique P (iii) et classique P_{cl} (iv) injectées dans le système.

τ/τ_{relax}	M_{max}	$-(\Delta F + \Phi)$	$\Delta F' + \Phi$	$-(W_0 + \Phi)$	$-W_{cl,0}$	ΔV_0	$ \Delta F_{\odot} $
8.5 ^{a)}	8.3	23.5	23.1	23.5	23.4	23.8	1.0
0.85 ^{b)}	4.2	6.6	6.1	6.0	6.6	6.1	1.0
3.5 ^{c)}	4.3	6.1	5.9	6.5	6.1	6.1	0.4
2.8 ^{d)}	3.0	2.8	2.6	3.2	2.9	2.7	0.3
4.2 ^{e)}	0.8	0.21	0.20	0.22	0.21	0.22	0.04
0.11 ^{f)}	11.8	33	30.8	32.54	31.15	31.4	3.6
0.11 ^{g)}	22.1	117.6	110.5	114	110.1	111	15.1
0.08 ^{h)}	5.8	10.3	10.0	10.1	10.1	10.3	0.4
0.08 ⁱ⁾	14.9	67.4	65.5	66.8	66.4	67.5	2.4

TAB. 4.8 – **Résumé des résultats obtenus**. Energies libres des cas a)-i) exprimées en unité de $k_B T$ (les valeurs de M_{max} sont indiquées en pN.m). $\Delta V_0 = \frac{M_{\text{max}}^2}{2C}$ désigne l’estimateur classique (4.35) [cf § 4.4.2; $C = 7.5 \times 10^{-4} \text{ N m rad}^{-1}$ pour les cas a)-e), $5.5 \times 10^{-4} \text{ N m rad}^{-1}$ pour les cas f) et g), et $1.6 \times 10^{-4} \text{ N m rad}^{-1}$ pour les cas h) et i)].

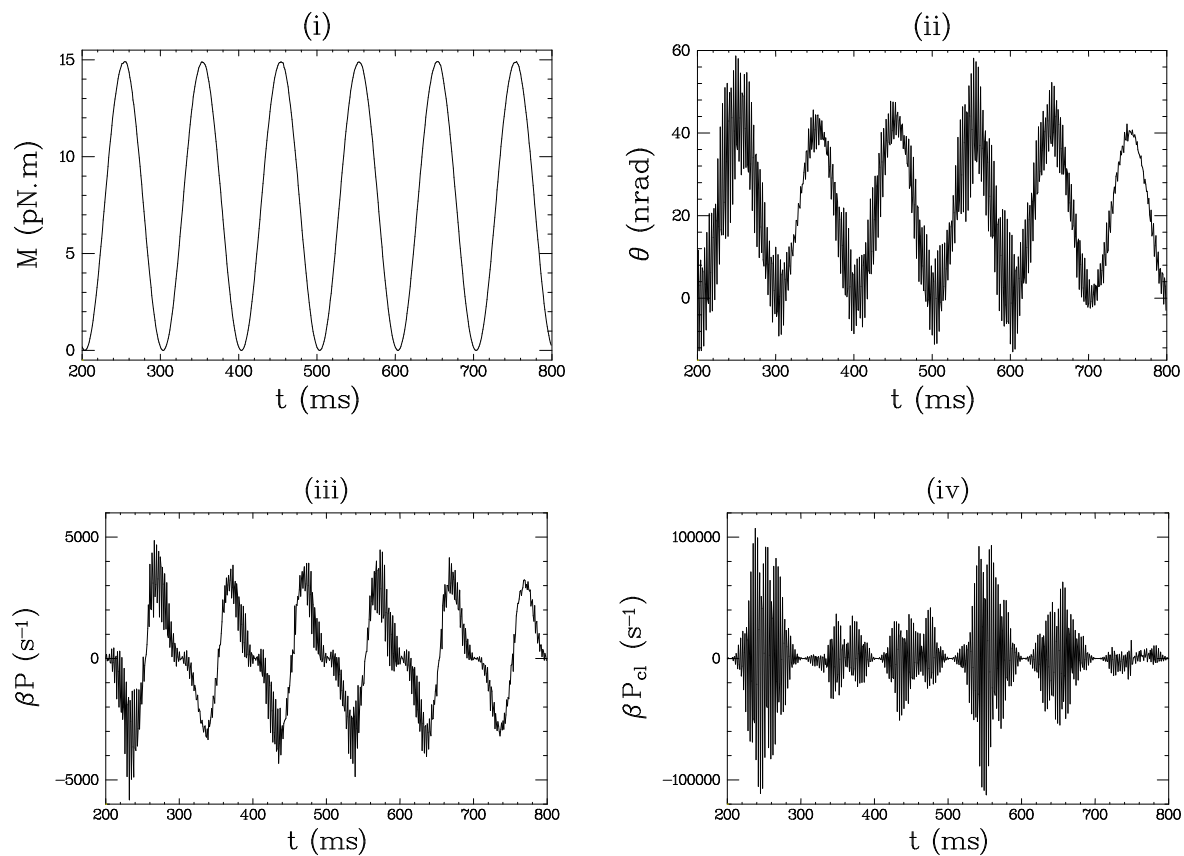


FIG. 4.12 – **Transformation “exotique”**. Cas i) : moment de force appliqué $M(t)$ (i), déplacement angulaire induit $\theta(t)$ (ii), puissances thermodynamique P (iii) et classique P_{cl} (iv) injectées dans le système.

Partiellement, car quelle que soit la nature de la transformation envisagée entre les états d'équilibre A et B , les distributions du travail classique et thermodynamique sont gaussiennes, indépendamment de l'amplitude maximale $M_{\max}$ du moment appliqué et de son temps caractéristique de variation τ .

Nous établissons certes la validité des résultats de Jarzynski et Crooks, mais on pourrait penser que le test expérimental que nous avons réalisé est limité à une classe de systèmes extrêmement restreinte. Notamment, la première question qui vient à l'esprit est "que se passe-t-il pour des distributions du travail non gaussiennes"? Nous n'apportons pas de réponse à cette question, et le débat reste ouvert.

Dans notre cas, la seule alternative consiste manifestement à forcer l'oscillateur de façon non linéaire. Or réaliser une non linéarité à ce niveau de sensibilité est une tâche extrêmement compliquée, que je ne suis pas parvenu à accomplir.

Quant à l'alternative qui consisterait à forcer l'oscillateur à très grande amplitude, nous allons montrer dans le paragraphe suivant qu'elle conduit, pour peu que les distributions du travail soient gaussiennes, à l'impossibilité pure et simple de déterminer le point de croisement de ces dernières, autrement dit de tester les relations de Jarzynski et Crooks.

Dans ce même paragraphe nous démontrons aussi, sur la base d'une dynamique de Langevin, l'insensibilité du résultat de Jarzynski vis-à-vis du temps caractéristique de variation τ de la force appliquée pendant la transformation, si la distribution du travail est gaussienne : si tel est le cas, l'égalité de Jarzynski doit être vérifiée quel que soit τ , comme nous l'avons observé expérimentalement (par ailleurs, c'est aussi ce que montre la démonstration de K. Gawędzki reproduite dans l'Annexe E [Gaw05]).

4.5 Dynamique de Langevin dans le cas gaussien

Nos mesures mettent clairement en évidence deux propriétés du système étudié³², quelles que soient l'amplitude de la force appliquée λ_0 et sa vitesse de variation $\dot{\lambda} \propto \tau^{-1}$:

- (i) Les fluctuations du travail W sont gaussiennes (que la force appliquée soit de faible ou de forte amplitude / vitesse de variation), i.e. $P(W) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(W-\mu)^2}{2\sigma^2}}$ où $\mu = E(W)$ et $\sigma^2 = \text{Var}(W)$.
- (ii) Les fluctuations des petits déplacements $X(t)$ de l'oscillateur autour de sa valeur moyenne d'équilibre X_0 sont gaussiennes (avec ou sans force appliquée, que cette dernière soit de faible ou de forte amplitude / vitesse de variation), i.e. $P(X) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(X-\mu)^2}{2\sigma^2}}$ où $\mu = E(X)$ et $\sigma^2 = \text{Var}(X)$; autrement dit, le TFD est systématiquement vérifié dans les états (d'équilibre) A et B .

Nous pouvons préciser ces points en revenant un instant sur les mesures présentées au paragraphe précédent. Afin d'éviter toute ambiguïté, nous portons notre choix sur le cas g), qui correspond à la transformation la plus irréversible que nous avons réalisée.

³²Dans ce paragraphe, λ désigne la force appliquée au centre d'inertie X de l'oscillateur.

Ce que nous avons énoncé plus haut revient à dire que lorsque l'oscillateur est soumis à une transformation quelconque, a fortiori irréversible, son déplacement angulaire $\theta(t)$ peut s'écrire de la manière suivante :

$$\theta_{M \neq 0} = \langle \theta_{M \neq 0} \rangle + \theta_{M \equiv 0}, \quad (4.40)$$

où $\langle \theta_{M \neq 0} \rangle$ est la réponse moyenne de l'oscillateur au moment M , et $\theta_{M \equiv 0}$ correspond aux fluctuations à l'équilibre de l'oscillateur, satisfaisant le TFD.

Si tel est le cas, la densité de probabilité du déplacement angulaire $\theta_{M \neq 0}$ s'écrit comme le produit de convolution des distributions respectives de $\langle \theta_{M \neq 0} \rangle$ et $\theta_{M \equiv 0}$ [JP03] :

$$P(\theta_{M \neq 0}) = P(\langle \theta_{M \neq 0} \rangle) * P(\theta_{M \equiv 0}). \quad (4.41)$$

Montrons que c'est effectivement le cas pour nos expériences.

La fig. 4.13(i) reproduit la densité de probabilité $P(\theta_{M \equiv 0})$ de l'oscillateur correspondant au cas g) du paragraphe précédent, obtenue à $M(t) \equiv 0$: il s'agit d'une gaussienne.

Nous indiquons sur la fig. 4.13(ii) la densité de probabilité $P(\langle \theta_{M \neq 0} \rangle)$ de l'oscillateur lorsque ce dernier est soumis aux cycles de transformations correspondant au cas g) du paragraphe précédent : cette dernière tend vers deux distributions de Dirac centrées sur les positions d'équilibre initiale et finale de l'oscillateur, correspondant aux états d'équilibre A et B .

La fig. 4.13(iii) représente la densité de probabilité $P(\theta_{M \neq 0})$ obtenue en effectuant le produit de convolution des distributions $P(\theta_{M \equiv 0})$ et $P(\langle \theta_{M \neq 0} \rangle)$, conformément à la relation (4.41) (symboles $\circ$).

En comparant cette distribution avec la véritable distribution (mesurée) du déplacement angulaire³³, nous sommes conduits à observer que le déplacement angulaire $\theta(t)$ peut effectivement s'écrire de la manière indiquée par la relation (4.40) : dans le cas où l'oscillateur subit des cycles de transformations, les fluctuations de son déplacement angulaire sont des fluctuations à l'équilibre, statistiquement indépendantes du fait que l'oscillateur subisse ou non une transformation.

Nous allons montrer, sur la base de ces observations expérimentales, que l'égalité de Jarzynski est toujours vérifiée lorsque le travail W a une distribution gaussienne, quelles que soient l'amplitude λ_0 et la vitesse de variation $\dot{\lambda}$ de la force appliquée λ .

Le point de départ est l'équation (2.10) du § 2.3.1, décrivant les petits déplacements $X(t)$ d'un oscillateur viscoélastique, éventuellement immergé dans un fluide, autour de sa position d'équilibre moyenne X_0 . Nous nous proposons de calculer les deux premiers cumulants, $\langle W \rangle$ et σ_W^2 , de l'égalité de Jarzynski, où $W_t = - \int^t X(t') \frac{d\lambda(t')}{dt'} dt'$.

Afin de simplifier l'analyse, nous négligeons la viscoélasticité de l'oscillateur (qui complique singulièrement les calculs), et nous considérons que ce dernier est immergé dans un fluide de coefficient de viscosité η . Dans ce cas, l'équation (2.10) est celle d'un oscillateur harmonique amorti forcé

$$m\ddot{X}(t) + \eta\dot{X}(t) + kX(t) = \lambda(t) + \zeta(t), \quad (4.42)$$

³³Dont l'expression est analogue à (4.38), cf Annexe F.

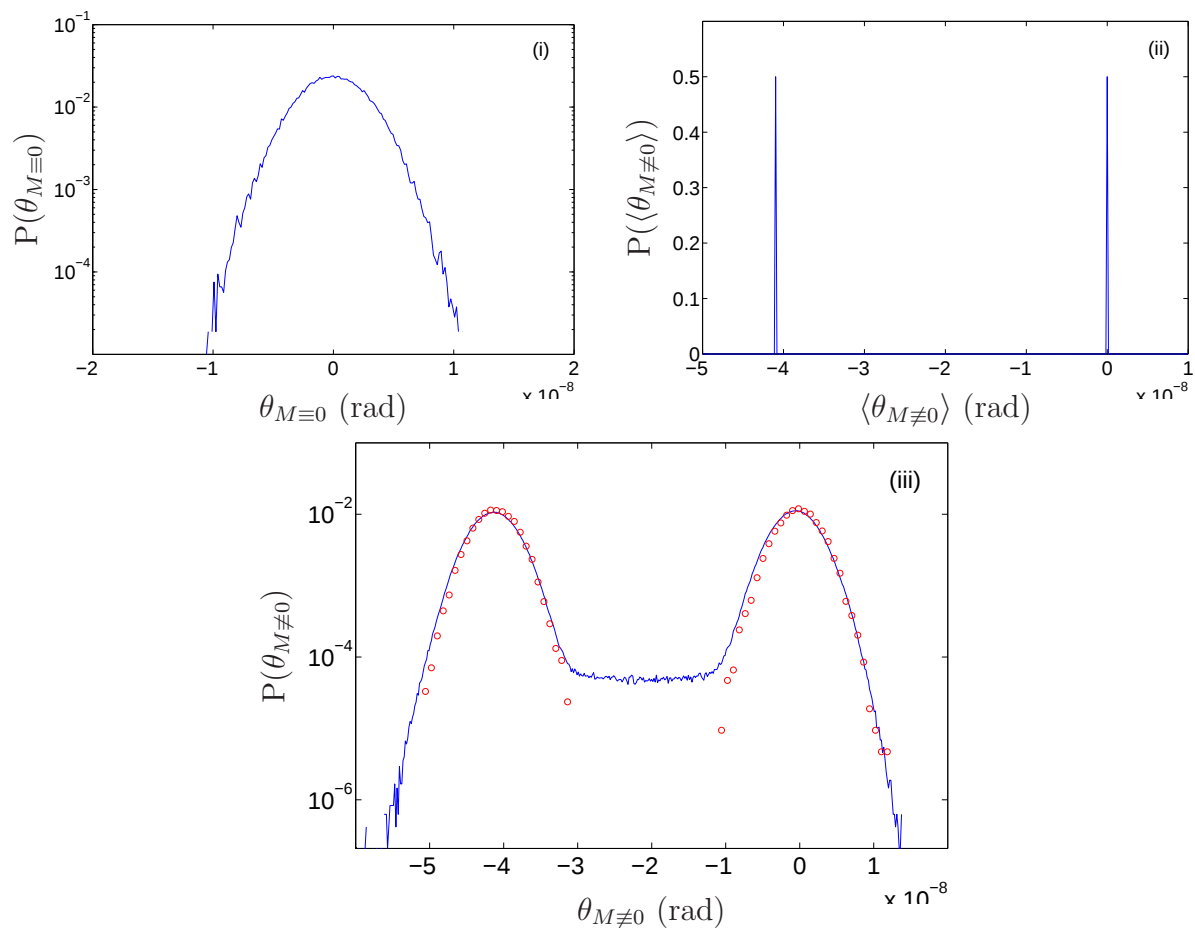


FIG. 4.13 – **Indépendance statistique des fluctuations de l'oscillateur.** Cas g). (i) : Densité de probabilité (mesurée) $P(\theta_{M=0})$. (ii) : Densité de probabilité (mesurée) $P(\langle \theta_{M \neq 0} \rangle)$. (iii) : Comparaison entre les distributions de probabilité mesurée $P(\langle \theta_{M \neq 0} \rangle)$ (ligne continue) et calculée $P(\langle \theta_{M \neq 0} \rangle) * P(\theta_{M=0})$ [d'après (4.41), symboles $\circ$].

où $\zeta(t)$ désigne la force fluctuante à l'origine des fluctuations thermiques de l'oscillateur.

Intéressons-nous tout d'abord au comportement moyen de la solution de cette équation, que nous noterons $\bar{X}(t)$. Puisque le bruit $\zeta(t)$ se moyenne manifestement à zéro aux temps longs, il suffit d'étudier la solution de (4.42) calculée en absence de bruit [poser $\zeta(t) = 0$ dans (4.42)].

Il est bien connu [Pér61, Roc71, Gol80, LL82] que la solution homogène $\bar{X}_0(t)$ de l'équation obtenue [calculée pour $\lambda(t) = 0$] exhibe trois comportements distincts selon que $\gamma \leq \omega_0$, où $\omega_0 = \sqrt{k/m}$ est la fréquence de résonance à vide de l'oscillateur et $\gamma = \tau_{\text{relax}}^{-1} = \eta/2m$ l'inverse du temps de relaxation de l'oscillateur :

$$\bar{X}_0(t) = \begin{cases} C_1 \cos(at) e^{-\gamma t} + C_2 \sin(at) e^{-\gamma t} & \text{si } \gamma < \omega_0, \\ C_1 e^{-(\gamma-a)t} + C_2 e^{-(\gamma+a)t} & \text{si } \gamma > \omega_0, \\ C_1 e^{-\gamma t} + C_2 t e^{-\gamma t} & \text{si } \gamma = \omega_0, \end{cases} \quad (4.43)$$

où $a^2 = \pm(\omega_0^2 - \gamma^2)$ selon que $\gamma \leq \omega_0$ [les constantes $C_{1,2}$ sont déterminées par les conditions initiales $\bar{X}(0) = X_0$ et $\dot{\bar{X}}(0) = X'_0$ de la solution moyenne complète de (4.42)].

Le cas $\gamma < \omega_0$ est le régime de faible friction (ou régime sinusoïdal amorti), le cas $\gamma > \omega_0$ le régime aperiodique et le cas $\gamma = \omega_0$ le régime aperiodique critique.

Dans le cas où une force quelconque $\lambda(t)$ est appliquée à l'oscillateur [toujours à $\zeta(t) = 0$], on peut montrer que la solution moyenne complète de (4.42), correspondant aux conditions initiales $\bar{X}(0) = X_0$ et $\dot{\bar{X}}(0) = X'_0$, est donnée par

$$\begin{aligned} \bar{X}(t) = & \left[X_0 \cos(at) + \frac{1}{a}(\gamma X_0 + X'_0) \sin(at) \right] e^{-\gamma t} + \\ & + \frac{1}{ma} \int_0^t \lambda(t') \sin[a(t-t')] e^{-\gamma(t-t')} dt', \end{aligned} \quad (4.44)$$

dans le cas de faible friction ($a = \sqrt{\omega_0^2 - \gamma^2}$), par

$$\begin{aligned} \bar{X}(t) = & \frac{1}{a} \left[(\gamma X_0 + X'_0) \sinh(at) + a X_0 \cosh(at) \right] e^{-\gamma t} + \\ & + \frac{1}{ma} \int_0^t \lambda(t') \sinh[a(t-t')] e^{-\gamma(t-t')} dt', \end{aligned} \quad (4.45)$$

dans le cas de forte friction ($a = \sqrt{\gamma^2 - \omega_0^2}$), et par

$$\bar{X}(t) = \left[X_0 + (\gamma X_0 + X'_0) t \right] e^{-\gamma t} + \frac{1}{m} \int_0^t \lambda(t') (t-t') e^{-\gamma(t-t')} dt', \quad (4.46)$$

dans le cas critique.

Une grande partie des expériences que nous avons réalisées s'est faite avec une force appliquée périodique, dont le motif³⁴ $\lambda(t)$ est composé d'une rampe linéaire en t et d'un

³⁴Nous notons ici et dans ce qui suit $\lambda(t)$ le motif de la force appliquée, et non la force appliquée elle-même.

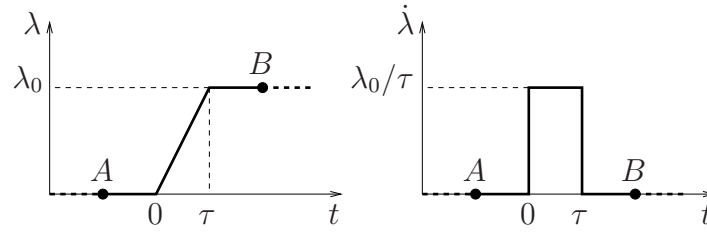


FIG. 4.14 – **Motif $\lambda(t)$ de la force appliquée.** Le motif de la force appliquée se caractérise par son amplitude maximale λ_0 et son temps de montée τ [sa vitesse de variation $\dot{\lambda}(t) \propto \tau^{-1}$]. On s'assure que les états A et B sont des états d'équilibre en ajustant la durée des plateaux inférieur et supérieur de $\lambda(t)$ de façon à ce que le système atteigne l'équilibre en leur milieu. Le chemin reliant les états A et B peut néanmoins être de nature irréversible si $\tau \ll \tau_{\text{relax}}$, où τ_{relax} est le temps de relaxation du système.

plateau (cf fig. 4.14) :

$$\lambda(t) = \begin{cases} \lambda_0 t/\tau & \text{si } t \in (0, \tau), \\ \lambda_0 & \text{si } t > \tau, \end{cases} \quad (4.47)$$

que l'on peut simplement caractériser par son amplitude maximale λ_0 et son temps de montée τ (et sa vitesse de variation $\dot{\lambda}(t) \propto \tau^{-1}$). Comme l'indique la fig. 4.14, cette force appliquée au système fait transiter ce dernier d'un état d'équilibre A [où $\lambda(t) = 0$] vers un état d'équilibre B [où $\lambda(t) = \lambda_0 \neq 0$].

Il est clair que l'ensemble des configurations étudiées expérimentalement correspond au régime de faible friction ($\gamma < \omega_0$). Nous étudions d'abord le régime de forte friction, plus simple, puis le régime de faible friction, et montrons que les deux cas conduisent à une variation d'énergie libre ΔF du système entre les états d'équilibre A et B identique et indépendante du temps de montée.

Régime de forte friction

Afin de calculer la variation d'énergie libre ΔF du système entre les états d'équilibre A et B d'après la formule de Jarzynski sous les hypothèses (i) et (ii), nous considérons dans un premier temps le régime de forte friction, et nous négligeons simplement la masse m de l'oscillateur dans (4.42). Ainsi, l'équation des petits déplacements $X(t)$ s'écrit

$$\dot{X}(t) + \frac{1}{\tau_0} X(t) = \frac{1}{k\tau_0} [\lambda(t) + \zeta(t)], \quad (4.48)$$

où $\tau_0 = \eta/k$ (noter que $\tau_0 \neq \tau_{\text{relax}}$).

En supposant, conformément à ce qui a été observé plus haut, que les propriétés statistiques des fluctuations thermiques de X [qui sont dues, dans notre modèle, à la force fluctuante $\zeta(t)$] ne sont pas affectées par la force extérieure $\lambda(t)$, le déplacement $X(t)$ peut se décomposer comme la somme d'un déplacement moyen $\bar{X}(t)$, donné par la solution de (4.48) calculée à $\zeta(t) = 0$, et d'un déplacement fluctuant $\delta X(t)$:

$$X(t) = \bar{X}(t) + \delta X(t), \quad (4.49)$$

Il en va évidemment de même pour le travail W fourni au système durant la transformation de l'état d'équilibre A (où $\lambda = 0$) vers l'état d'équilibre B (où $\lambda = \lambda_0 \neq 0$), qui se décompose de la façon suivante :

$$W_t = - \int_0^t X(t') \frac{d\lambda(t')}{dt'} dt' = - \frac{\lambda_0}{\tau} \int_0^t (\bar{X}(t') + \delta X(t')) dt' \equiv \bar{W}_t + \delta W_t. \quad (4.50)$$

Le travail W est donc linéaire dans la fluctuation δX ; cette dernière quantité ayant une distribution gaussienne (voir plus haut), le travail W fourni au système durant la transformation a par conséquent une distribution gaussienne³⁵.

Le déplacement moyen $\bar{X}(t)$, solution de (4.48) calculée à $\zeta(t) = 0$ et correspondant à la condition initiale $\bar{X}(0) = 0$, a pour expression

$$\bar{X}(t) = \frac{\lambda_0}{k\tau} (\tau_0 e^{-t/\tau_0} + t - \tau_0) \quad \text{pour } t \in (0, \tau), \quad (4.51)$$

de sorte que le premier terme $\langle W_t \rangle$ de la variation d'énergie libre du système ΔF vaut

$$\langle W_t \rangle = \bar{W}_t = - \frac{\lambda_0}{\tau} \int_0^t \bar{X}(t') dt' = - \frac{\lambda_0^2}{k\tau^2} \left[-\tau_0^2 e^{-t/\tau_0} + \frac{1}{2}(t - \tau_0)^2 + \frac{1}{2}\tau_0^2 \right]. \quad (4.52)$$

Passons au calcul de la variance du travail $\sigma_{W_t}^2 = \langle \delta W_t^2 \rangle$. Dans le cas où la force fluctuante $\zeta(t)$ est un bruit blanc de variance $2\eta k_B T$, c'est-à-dire si $\langle \zeta(t) \zeta(t') \rangle = 2\eta k_B T \delta(t - t')$, le spectre des fluctuations à l'équilibre de δX se calcule d'après le TFD, et à la limite où $\lambda(t) = 0$ nous avons³⁶

$$\langle |\widehat{\delta X}|^2 \rangle = \frac{4k_B T \tau_0}{k(1 + \tau_0^2 \omega^2)}. \quad (4.53)$$

Il est bien connu [BLF53, Max87, Pap84] que la densité spectrale des fluctuations $\langle |\widehat{\delta X}|^2 \rangle$ est la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation de δX , $\Gamma_{\delta X}(t, t') = E[\delta X(t) \delta X(t')]$, qui n'est fonction que de l'intervalle de temps $t - t'$ si le système est stationnaire. Cette dernière condition étant manifestement satisfaite (puisque le système est à l'équilibre), la fonction d'autocorrélation de δX correspondant à (4.53) a pour expression

$$\Gamma_{\delta X}(t) = \frac{k_B T}{k} e^{-|t|/\tau_0}. \quad (4.54)$$

En outre, la variance du travail est donnée par $\sigma_{W_t}^2 = \langle \delta W_t^2 \rangle = \frac{\lambda_0^2}{\tau^2} \langle Y_t^2 \rangle$, où

$$Y_t = \int_0^t \delta X(t') dt'. \quad (4.55)$$

Le calcul de variance $\sigma_{W_t}^2$ se réduit donc au calcul de $\langle Y_t^2 \rangle$; cette dernière quantité est donnée par³⁷

$$\langle Y^2 \rangle = \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 \Gamma_{\delta X}(t_1 - t_2) = \frac{2k_B T \tau_0}{k} (\tau_0 e^{-t/\tau_0} + t - \tau_0). \quad (4.56)$$

³⁵L'intégrale d'une variable aléatoire de distribution gaussienne est elle-même une variable aléatoire de distribution gaussienne [JP03, BLF53, Pap91].

³⁶Le résultat (4.53) vaut pour les fréquences positives $\omega > 0$.

³⁷Si X est une variable aléatoire et $Y = \int X(t) dt$, alors $|Y|^2 = \int X(t_1) X^*(t_2) dt_1 dt_2$ et $E(|Y|^2) = \int E[X(t_1) X^*(t_2)] dt_1 dt_2 = \int \Gamma_X(t_1, t_2) dt_1 dt_2$, où $\Gamma_X(t_1, t_2) = \Gamma_X(t_1 - t_2)$ si X est stationnaire [Pap91].

Nous avons donc

$$\sigma_{W_t}^2 = \langle \delta W_t^2 \rangle = \frac{\lambda_0^2}{\tau^2} \langle Y_t^2 \rangle = \frac{2k_B T \tau_0}{k} \frac{\lambda_0^2}{\tau^2} (\tau_0 e^{-t/\tau_0} + t - \tau_0), \quad (4.57)$$

de sorte que, lors de la transformation de l'état A vers l'état B , l'énergie libre du système varie de

$$\Delta F = \langle W \rangle - \frac{\sigma_W^2}{2k_B T} = -\frac{\lambda_0^2}{2k}. \quad (4.58)$$

On remarquera que la variation d'énergie libre ΔF obtenue est indépendante de la vitesse de variation $\dot{\lambda}(t) \propto \tau^{-1}$ de la force appliquée pour faire transiter le système de l'état d'équilibre A vers l'état d'équilibre B . Le fait que le chemin reliant les états A et B soit irréversible ($\tau \ll \tau_{\text{relax}}$) ou non ($\tau \gg \tau_{\text{relax}}$) est donc sans incidence sur ΔF . En outre, l'expression de la variation d'énergie libre obtenue correspond précisément à l'estimateur (4.35). Avant de commenter plus en détail ce résultat, montrons qu'on peut le retrouver dans le cas du régime de faible friction.

Régime de faible friction

Nous examinons maintenant le cas de l'oscillateur harmonique amorti forcé correspondant à l'équation (4.42), dans le régime de faible friction. Le calcul de la variation d'énergie libre ΔF entre les états d'équilibre A et B s'effectue comme précédemment. En posant

$$\gamma = \frac{\eta}{2m} = \tau_{\text{relax}}^{-1}, \quad \alpha^2 + \gamma^2 = \frac{k}{m} = \omega_0^2, \quad (4.59)$$

$$\cos \varphi = \frac{\gamma}{\sqrt{\alpha^2 + \gamma^2}}, \quad \sin \varphi = \frac{\alpha}{\sqrt{\alpha^2 + \gamma^2}}, \quad (4.60)$$

la solution moyenne de (4.42), calculée en l'absence de la force fluctuante $\varepsilon(t)$, correspondant à la force (4.47) et aux conditions initiales $\bar{X}(0) = \dot{\bar{X}}(0) = 0$, a pour expression

$$\bar{X}(t) = \frac{\lambda_0}{k\alpha\tau} \left[\sin(\alpha t + 2\varphi) e^{-\gamma t} + \alpha t - \sin 2\varphi \right] \quad \text{pour } t \in (0, \tau), \quad (4.61)$$

de sorte que le premier terme $\langle W \rangle$ de la variation d'énergie libre ΔF s'écrit

$$\langle W_t \rangle = \frac{\lambda_0^2 \sin \varphi}{k\alpha^2 \tau^2} \left[\sin(\alpha t + 3\varphi) e^{-\gamma t} - \frac{\alpha^2 t^2}{2 \sin \varphi} + 2\alpha t \cos \varphi - \sin 3\varphi \right]. \quad (4.62)$$

La fonction d'autocorrélation des fluctuations $\delta X(t)$, induites par la force fluctuante $\zeta(t)$, vaut dans ce cas

$$\Gamma_{\delta X}(t) = \frac{k_B T}{k \sin \varphi} \sin(\alpha|t| + \varphi) e^{-\gamma|t|}, \quad (4.63)$$

de sorte que la variance $\sigma_{W_t}^2$ a pour expression

$$\sigma_{W_t}^2 = \frac{\lambda_0^2}{\tau^2} \langle Y_t^2 \rangle = \frac{2k_B T \lambda_0^2 \sin \varphi}{k\alpha^2 \tau^2} \left[\sin(\alpha t + 3\varphi) e^{-\gamma t} + 2\alpha t \cos \varphi - \sin 3\varphi \right]. \quad (4.64)$$

Par conséquent, la variation d'énergie libre ΔF entre les états d'équilibre A et B vaut

$$\Delta F = \langle W \rangle - \frac{\sigma_W^2}{2k_B T} = -\frac{\lambda_0^2}{2k}. \quad (4.65)$$

On remarquera que le résultat obtenu est identique à celui obtenu dans le régime de forte friction, où nous avons négligé la masse m de l'oscillateur dans (4.42). La variation d'énergie libre ΔF entre les états d'équilibre A et B est à nouveau indépendante de la vitesse de variation $\dot{\lambda}(t) \propto \tau^{-1}$ de la force appliquée pour faire transiter le système de l'état A vers l'état B , et donc insensible au fait que le chemin reliant les états A et B soit irréversible ($\tau \ll \tau_{\text{relax}}$) ou non ($\tau \gg \tau_{\text{relax}}$). En outre, l'expression de la variation d'énergie libre obtenue correspond précisément à l'estimateur (4.35).

Le résultat obtenu, tant dans le régime de forte friction (4.58) que dans le régime de faible friction (4.65), appelle plusieurs remarques.

Tout d'abord, il est clair qu'un tel résultat ne vaut qu'à la condition que le système considéré ne soit essentiellement sensible qu'au bruit thermique $\zeta(t)$ [outre la force extérieure $\lambda(t)$, bien entendu].

Si la transformation opérée entre les états d'équilibre A et B consiste, par exemple, en la dilatation (ou la compression) adiabatique d'un gaz contenu dans un cylindre à piston mobile, il semble évident que le système sera davantage sensible au bruit "mécanique" $\varepsilon(t)$ induit par cette transformation "rapide" qu'au bruit thermique $\zeta(t) \ll \varepsilon(t)$, et que la variation d'énergie libre ΔF entre les états A et B ne sera par conséquent aucunement donnée par (4.58) ou (4.65).

Comme pour la théorie thermodynamique des perturbation présentée au § 4.1, on peut formuler la condition de validité de l'égalité de Jarzynski en imposant que l'énergie de perturbation rapportée à une particule soit petite par rapport à $k_B T$, voire de l'ordre de $k_B T$. Cette condition peut s'appliquer à des systèmes microscopiques, voire mésoscopiques, mais en aucun cas à des systèmes macroscopiques tels une machine thermique (un moteur de voiture, par exemple).

D'autre part, si l'on considère les expressions de $\langle W \rangle$ et σ_W^2 données plus haut à taux de variation de la force appliquée constant (i.e. à $\tau = \text{const}$), nous voyons que $\langle W \rangle \propto \lambda_0^2$, ce qui implique notamment que $2\Delta F = \langle W \rangle - \langle W \rangle' \propto \lambda_0^2$, tandis que $\sigma_W \propto \lambda_0$.

Cela signifie que la distance séparant les maxima des distributions $P(W)$ et $P'(-W)$ varie proportionnellement à λ_0^2 , tandis que la largeur relative $|\sigma_W / \langle W \rangle|$ de la distribution $P(W)$ varie en raison de $1/\lambda_0$. Par conséquent, la probabilité que les distributions $P(W)$ et $P'(-W)$ admettent un point commun varie aussi en raison de $1/\lambda_0$; en règle générale, ces dernières auront peu de chance de se croiser dans le cas où une force de forte amplitude est appliquée au système.

Cette tendance est clairement visible sur la fig. 4.10(i), où nous avons choisi une amplitude de forçage maximale telle que les distributions $P(W)$ et $P'(-W)$ admettent un point de croisement; au-delà de cette amplitude, les distributions $P(W)$ et $P'(-W)$ ne se croisent plus, et toute détermination de ΔF sur la base de ces dernières est

impossible (à moins, dans certains cas, de disposer d'une statistique du travail W extrêmement bien résolue pour les événements rares).

Les distributions du travail classique $P(W_{\text{cl}})$ et $P'(-W_{\text{cl}})$, si elles sont toutefois gaussiennes, sont moins sensibles à cet effet, et leur point de croisement W^{cl} donne la bonne valeur de ΔF lorsque les distributions $P(W)$ et $P'(-W)$ n'admettent pas de point commun.

4.6 Relations de Jarzynski et Crooks et calibration de la force appliquée

Nous allons montrer que la relation de Crooks (4.27) permet de calibrer la force appliquée au système d'une façon différente de celle que nous avons indiquée au § 2.3.6. A cette fin, convenons d'appeler f le paramètre de contrôle de la force appliquée F_{ext} , qu'il s'agisse d'un courant I , d'une tension V ou de leurs carrés respectifs, de sorte que $F_{\text{ext}} = af$ où a désigne le coefficient de calibration de la force appliquée F_{ext} (c'est un nombre qui a les dimensions du rapport $[F_{\text{ext}}]/[f]$).

Nous avons montré au § 2.3.6 que la réponse de l'oscillateur au paramètre de contrôle f de la force appliquée F_{ext} a pour expression

$$\hat{\chi}' = \frac{\hat{q}}{\hat{f}} = \frac{a}{-m\omega^2 + k' - i(k'' + \eta\omega)} = a\hat{\chi}, \quad (4.66)$$

où $\hat{\chi} = \hat{q}/\hat{F}_{\text{ext}}$ désigne la réponse “absolue” du système, et nous avons indiqué comment déterminer le coefficient de calibration a à partir de la raideur k' .

En outre, nous avons mentionné que la détermination de k' nécessitait la connaissance de la fréquence de résonance à vide ω_0 ainsi que de la masse m de l'oscillateur, et que la détermination du coefficient de calibration a nécessitait de mesurer très précisément le comportement basse fréquence de $\text{Re } \hat{\chi}'^{-1}$, que l'on évalue en $\omega = 0$ afin de déterminer $\frac{k'}{a}$.

Outre les petites erreurs que l'on peut commettre dans l'évaluation de la masse m du système, et donc dans l'évaluation de la raideur k' , il peut aussi arriver que la mesure de $\text{Re } \hat{\chi}'^{-1}_{\omega=0}$ soit entachée d'erreur, auquel cas la détermination du coefficient de calibration a risque d'être relativement peu précise.

La relation de Crooks (4.27) permet de s'affranchir d'un tel procédé pour déterminer le coefficient de calibration a . A cet effet, supposons que nous connaissons avec suffisamment de précision la raideur k' de l'oscillateur (autrement dit, nous connaissons la masse m de l'oscillateur ainsi que sa fréquence de résonance à vide ω_0), et considérons a comme une inconnue.

Puisque le travail thermodynamique non calibré $\widetilde{W}$ fourni au corps pendant la transformation s'exprime en fonction du travail calibré W d'après

$$\widetilde{W} = - \int q(t) \dot{f}(t) dt = \frac{W}{a}, \quad (4.67)$$

et puisque $W = a\widetilde{W}$ satisfait à la relation de Crooks

$$P(a\widetilde{W}) = P'(-a\widetilde{W}) e^{\beta(a\widetilde{W} - \Delta F)}, \quad (4.68)$$

le point de croisement $a\widetilde{W}_0$ des distributions directe et renversée $P(a\widetilde{W})$ et $P'(-a\widetilde{W})$, s'il existe, coïncide avec la variation d'énergie libre ΔF du corps pendant la transformation.

Or nous avons montré au § 4.4.1 [cf relation (4.32)] qu'un autre estimateur de ΔF est donné par $\Delta F = -\frac{1}{2}k' \langle q_{\max} \rangle^2 = -\frac{F_{\max}^2}{2k'} = -\frac{(af_{\max})^2}{2k'}$, où $F_{\max}$ et $f_{\max}$ désignent respectivement les amplitudes maximales de la force appliquée (calibrée) F_{ext} et de son paramètre de contrôle f .

En identifiant cette expression de ΔF avec le point de croisement $a\widetilde{W}_0$ des distributions directe et renversée $P(a\widetilde{W})$ et $P'(-a\widetilde{W})$, nous sommes conduits au résultat suivant :

$$\frac{a}{k'} = -\frac{\langle q_{\max} \rangle^2}{2\widetilde{W}_0} = -\frac{2\widetilde{W}_0}{f_{\max}^2}. \quad (4.69)$$

Cette relation indique clairement qu'il suffit de mesurer le point de croisement $\widetilde{W}_0$ des distributions directe et renversée du travail non calibré $P(\widetilde{W})$ et $P'(-\widetilde{W})$ pour déterminer le coefficient de calibration a de la force appliquée. Par ailleurs, puisque $\frac{a}{k'} = \frac{\langle q_{\max} \rangle}{f_{\max}}$ (calibration statique), nous trouvons

$$\widetilde{W}_0 = -\frac{1}{2}f_{\max} \langle q_{\max} \rangle, \quad (4.70)$$

que nous pouvons comparer à sa valeur mesurée.

Quant à la constante de raideur k' , on peut la déterminer très simplement d'après le théorème d'équipartition de l'énergie

$$\langle (\delta q)^2 \rangle = \frac{k_B T}{k'}, \quad (4.71)$$

où δq désigne les fluctuations à l'équilibre du degré de liberté q . D'une façon plus générale, on peut déterminer k' en mesurant la fonction de corrélation $\Gamma_{\delta q}(t, t') = \langle \delta q(t) \delta q(t') \rangle = \langle \delta q(0) \delta q(t - t') \rangle = \Gamma_{\delta q}(t - t')$ des fluctuations δq à l'équilibre du degré de liberté q ; par exemple, si la dynamique du système étudié correspond à une dynamique de Langevin du premier ou du deuxième ordre, on a respectivement

$$\Gamma_{\delta q}(t) = \begin{cases} \frac{k_B T}{k'} e^{-|t|/\tau_0} & \text{(Langevin 1^{er} ordre)} \\ \frac{k_B T}{k' \sin \varphi} \sin(\alpha|t| + \varphi) e^{-\gamma|t|} & \text{(Langevin 2^{ème} ordre)} \end{cases} \quad (4.72)$$

où les constantes τ_1 , φ , α et γ ont été définies au § 4.5.

S'il est relativement facile de déterminer le coefficient de calibration a dans le cadre de nos expériences avec une erreur inférieure ou égale à 5%, comme nous l'avons indiqué au § 2.3.6, ce procédé peut s'avérer utile dans un contexte différent, modélisé par le même jeu d'équations, où il est difficile de mesurer $\text{Re } \hat{\chi}_{\omega=0}^{-1}$ avec précision.

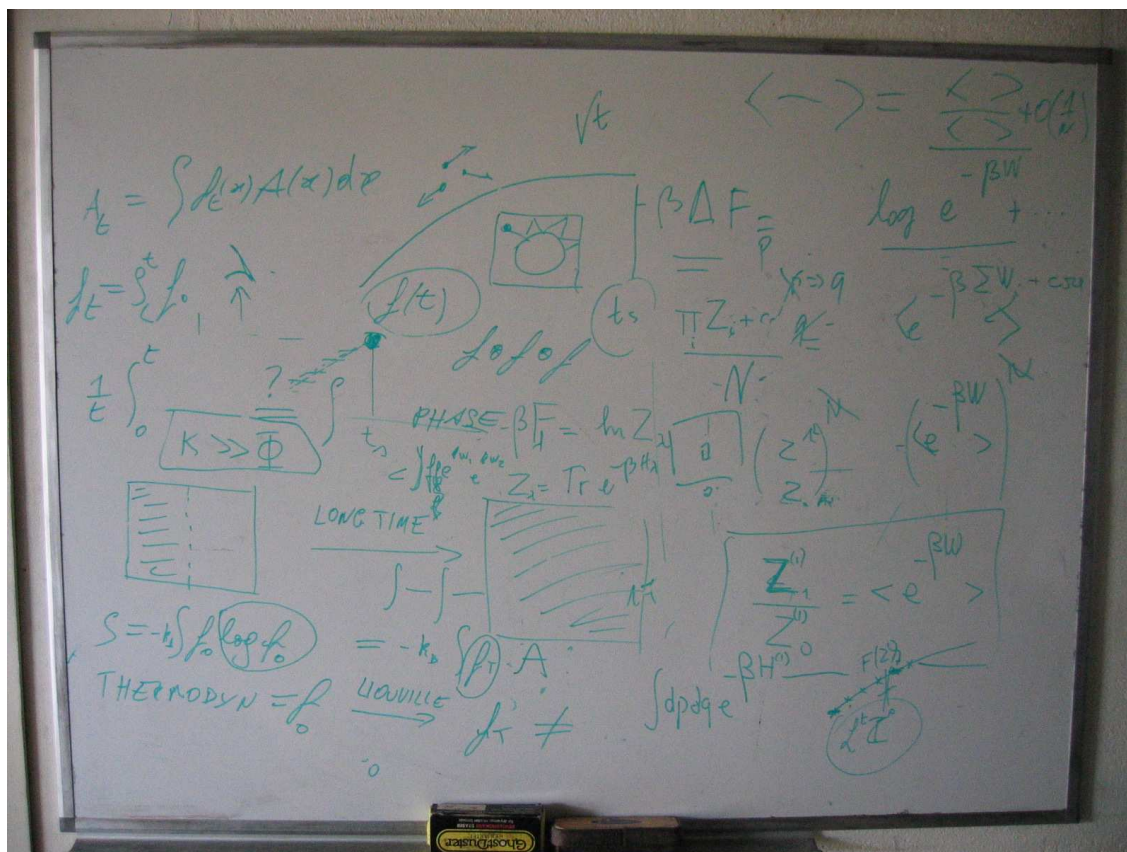


FIG. 4.15 – Discussion au tableau avec Nicolas Garnier, Lamberto Rondoni et Stefano Ruffo. Lamberto et Stefano tentent de démontrer le résultat de Jarzynski. A cours d'inspiration, ils nous parlent des paradoxes de la mécanique statistique et du gaz de Lorentz.

Chapitre 5

Théorèmes de fluctuation de Gallavotti-Cohen et de Cohen-van Zon

Ce dernier chapitre est scindé en trois parties. La première (§ 5.1) est consacrée à une rapide exposition des théorèmes de fluctuation de Gallavotti-Cohen et de Cohen-van Zon. Il est bien évidemment hors de question de détailler ces résultats, qui sont d'une haute technicité mathématique (et dont certains sont encore à l'état de conjecture), mais d'en souligner les hypothèses et la signification physique afin de les tester expérimentalement.

Dans une deuxième partie (§ 5.2), nous testons expérimentalement les versions transitoire et stationnaire de ces théorèmes de fluctuation en exploitent les mesures que nous avons exposées au chapitre 4. L'originalité de nos mesures tient au fait que la dynamique de notre oscillateur amorti correspond à une dynamique de Langevin du deuxième ordre, pour laquelle il n'existe pas de bases théoriques sûres des relations de Gallavotti-Cohen et de Cohen-van Zon.

Enfin, dans une troisième partie (§ 5.3) nous modélisons la dynamique de notre système expérimental par une dynamique de Langevin du premier et du deuxième ordre, en nous appuyant sur les observations expérimentales du § 5.2, afin d'analyser les résultats expérimentaux obtenus eu § 5.2.

5.1 Introduction

Les systèmes les plus simples et les mieux compris en mécanique statistique sont des systèmes à l'équilibre, isolés (dont l'énergie est fixée) ou en contact thermique avec un thermostat (dont la température est fixée). Les propriétés de tels systèmes sont décrites par la théorie de Boltzmann-Gibbs, qui donne la probabilité d'observer chaque configuration microscopique du système à l'équilibre.

Lorsqu'en revanche un système est loin de l'équilibre, dans un régime transitoire, dans un régime stationnaire maintenu hors d'équilibre, ou lorsque sa dynamique n'est pas définie par une fonction énergie, on ne connaît pas la probabilité de chaque configuration microscopique. De tels systèmes se rencontrent tant dans l'étude de modèles abstraits de la mécanique statistique que dans celle inspirée de situations physiques ou biologiques.

5.1.1 Généralités

Depuis la fin des années 60, une partie de la communauté des physiciens mathématiciens étudiant les systèmes dynamiques (essentiellement Anosov, Sinai, Ruelle, Bowen et leurs collaborateurs) s'est posée la question suivante :

- (i) Un système dynamique dissipatif porté dans un état hors d'équilibre stationnaire admet-il une fonction de distribution sur l'espace des phases, comme c'est le cas des systèmes conservatifs à l'équilibre (tels ceux décrits par l'ensemble microcanonique) ?
- (ii) Si une telle fonction de distribution existe, les valeurs moyennes temporelles d'observables caractérisant le comportement macroscopique du système s'identifient-elles avec les valeurs moyennes d'ensemble calculées à partir de la fonction de distribution¹ ?

Les motivations d'une telle étude ne sont évidemment pas que d'ordre théorique : en effet, beaucoup de systèmes macroscopiques dissipatifs évoluant hors d'équilibre sont encore mal compris.

La turbulence, les milieux granulaires, les solides désordonnés (tels les verres de spin) ainsi que les matériaux amorphes² relevant de la matière molle (tels les plastiques comme le PMMA ou le PVC, les gels comme la laponite) illustrent parfaitement ce point.

L'analyse de ce problème, difficile³, a été réalisée par Sinai, Ruelle et Bowen dans les années 70. Dans le cas de systèmes dynamiques dissipatifs ayant un grand nombre de

¹A ce sujet, les références [EE02, Khi49, LP73, Leb93, Leb95, Leb99, Gol01, Bri96, KIUH65, BL67, BLCT59, KTH98a, KTH98b, EM90, Gal99b, Dor99, ER85, Rue91] sont particulièrement utiles.

²A ce sujet, voir les travaux récents de Cugliandolo, Kurchan, Ritort, Crisanti et leurs collaborateurs [Kur98, Kur01, ZCK05, Rit03b, RCR03, Rit03a, RC03, CR04, Rit04a, Rit03c, Rit04b, CVJ03].

³Si l'ensemble microcanonique de la mécanique statistique d'équilibre se construit aisément à partir des lois de conservation (énergie, impulsion et moment cinétique) du système considéré, en postulant l'ergodicité de ce dernier, l'analyse d'un système dissipatif hors d'équilibre est nettement plus difficile. En effet, puisque le système est dissipatif (i.e. a moins de quantités conservées), son évolution temporelle (qui peut être régie par une équation différentielle contenant des forces de frottements visqueux)

degrés de liberté, ces derniers montrèrent qu'il existe bien une telle fonction de distribution (baptisée distribution SRB), en supposant que les systèmes considérés satisfont à l'hypothèse chaotique⁴ [Ano67], cette dernière assurant grosso modo que le système se comporte de la façon la plus chaotique qui soit [Sin61, Sin62, Bow70, BR75, Rue76, Sin77, Bow78, ER85, Rue89].

Ce n'est qu'en 1995, à la suite des observations numériques d'Evans, Cohen, Morris et Searles [ECM90, ECM93, ES94], que Gallavotti et Cohen [GC95a, GC95b, GC98, ES02] établirent un théorème de fluctuation, caractérisant le taux de contraction de l'espace des phases d'un système macroscopique dissipatif porté dans un état hors d'équilibre stationnaire (cf § 5.1.2), se prêtant à des tests expérimentaux.

Ce théorème, ainsi que les versions raffinées qui suivirent, ont donné lieu à toute une série de tests numériques et expérimentaux, dans le but d'évaluer la production d'entropie des systèmes considérés, et de tester les résultats théoriques obtenus (cf § 5.1.2).

Les difficultés qui persistent actuellement portent essentiellement sur les points suivants :

- (i) Dans quelle mesure (pour quelle classe de modèles) est-il possible d'identifier le taux de contraction de l'espace des phases du système considéré avec son taux de production d'entropie ?
- (ii) Pour peu qu'une telle identification soit possible, peut-on s'assurer expérimentalement de la validité de la relation de fluctuation de Gallavotti-Cohen : dispose-t-on en laboratoire de systèmes physiques suffisamment bien contrôlés pour pouvoir tester ce résultat ?

Dans le paragraphe suivant, nous rappelons les prédictions principales des théorèmes de fluctuation de Gallavotti-Cohen et de Cohen-van Zon, que nous nous proposons de tester expérimentalement. Nous insistons plus particulièrement sur les hypothèses qui sous-tendent ces résultats, car ces dernières sont relativement restrictives (du moins dans le cadre des travaux de Gallavotti et Cohen) et ne sont pas nécessairement satisfaites par tous les systèmes physiques.

est telle que l'extension en phase du système n'est pas conservée. Plus précisément, on s'attend à ce que cette dernière se contracte, de sorte que la fonction de distribution du système se concentre sur un domaine de l'espace des phases de mesure nulle (l'attracteur du système dynamique).

⁴Stricto sensu, l'hypothèse chaotique s'applique aux systèmes d'Anosov. L'idée à retenir est qu'en chaque point x_t de l'espace des phases du système, on peut construire des variétés stables et instables évoluant continûment avec x_t . Dans ce cas, on dit qu'on a affaire à un système d'Anosov. Si ces propriétés ne valent que sur des sous-espaces (des projections) de l'espace des phases complet du système, on dit qu'on a affaire à un système hyperbolique [Ano67, Dor99, Gal99b] (voir aussi les articles "pédagogiques" de Cohen [Coh95, Coh97] et Ruelle [Rue04]).

5.1.2 Théorèmes de fluctuation de Gallavotti-Cohen et de Cohen-van Zon

Théorème de fluctuation stationnaire

En 1995, Gallavotti et Cohen [GC95a, GC95b, GC98] établirent un théorème de fluctuation caractérisant le taux de contraction de l'espace des phases d'un système dissipatif macroscopique porté dans un état stationnaire hors d'équilibre, c'est-à-dire une fois que le régime transitoire du système s'est amorti, du fait des processus de frottements visqueux par exemple.

Le système physique que considèrent Gallavotti et Cohen dans leur article 5.1 est un fluide visqueux, soumis à un cisaillement qui le maintient dans un état hors d'équilibre stationnaire. Moyennant certains arguments, dont un principe dû à Ruelle [Rue80] (que nous ne détaillons pas), ces derniers assimilent ce système à un système dynamique dissipatif à grand nombre de degrés de liberté, dont la dynamique est réversible.

Ceci étant, Gallavotti et Cohen considèrent le taux de contraction de l'espace des phases $\sigma(x)$ du système⁵, moyenné sur une trajectoire x_t de durée τ

$$p(x) = \frac{1}{\tau} \int_{-\frac{\tau}{2}}^{\frac{\tau}{2}} \sigma(x_t) dt. \quad (5.1)$$

Avec leur modèle, Gallavotti et Cohen identifient explicitement le taux de contraction de l'espace des phases du système avec son taux de production d'entropie⁶, et démontrent le théorème de fluctuation stationnaire (abrégé TFS) suivant :

$$\frac{\pi_\tau(p)}{\pi_\tau(-p)} \sim e^{\tau[\beta p + O(1/\tau)]} \quad \text{pour } \tau \rightarrow \infty, \quad (5.2)$$

où $\pi_\tau(p)$ et $\pi_\tau(-p)$ désignent respectivement les probabilités d'observer un taux de production d'entropie p et $-p$, pour une trajectoire x_t de durée τ (noter que $[p] = [\sigma] = [\text{puissance}]$; $\beta^{-1} = k_B T$). Ce résultat peut aussi s'écrire

$$G(p) - G(-p) \sim \beta p + O(1/\tau) \quad \text{pour } \tau \rightarrow \infty, \quad (5.3)$$

où $G(p)$ désigne la fonction des larges déviations de p , définie par

$$G(p) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \ln \pi_\tau(p) \iff \pi_\tau(p) \sim e^{\tau G(p)} \quad \text{pour } \tau \rightarrow \infty. \quad (5.4)$$

⁵*Taux de contraction de l'espace des phases d'un système.* Considérons un système isolé décrit par un hamiltonien $H(q, p)$. Les équations de Hamilton $\dot{q} = \partial_p H$ et $\dot{p} = -\partial_q H$ donnent l'évolution d'une configuration $x = (q, p)$ sous la forme $\frac{dx}{dt} = F(x)$. Cette évolution conserve l'énergie du système [$E = H(x_t)$ reste constante au cours du temps] ainsi que son extension en phase (théorème de Liouville). Par définition, $-\text{div } F(x)$ désigne le taux de contraction $\sigma(x)$ de l'espace des phases du système : si le système est isolé, $\sigma(x) = 0$ (d'après les éqs. de Hamilton). En revanche, si le système est dissipatif $\sigma(x) \neq 0$ [une telle situation est envisagée explicitement dans l'Annexe E, cf éq. (E.1)].

⁶Une telle identification n'est pas toujours possible, et dépend du modèle que l'on choisit pour décrire la dynamique du système étudié.

Ce résultat a été observé numériquement en 1993 par Evans, Cohen et Morris [ECM90, ECM93, ES94] dans le cas d'un système "thermostaté". Par la suite, il a été étendu par Kurchan en 1998 dans le cas d'une dynamique de Langevin [Kur98, Kur01], et par Lebowitz et Spohn en 1999 dans le cas d'un processus de Markov [LS99]. Citons aussi les travaux de Derrida dans le cadre des fluctuations de courant d'un système diffusif hors d'équilibre [BD04, Der04].

Ajoutons que, récemment, Cohen et van Zon calculèrent explicitement le terme correctif en $O(1/\tau)$ du TFS (5.2), dans le cadre d'une dynamique de Langevin du premier ordre [vZC03b, vZC03a, vZCC04].

Théorème de fluctuation transitoire

Il existe des versions plus spécifiques de la relation de fluctuation de Gallavotti-Cohen (5.2), dont sont récemment à l'origine Farago [Far04], Cohen et van Zon [vZC03b, vZC03a, vZCC04], et qui caractérisent le régime transitoire hors d'équilibre du système étudié.

Cohen et van Zon montrèrent, toujours dans le cadre d'une dynamique de Langevin du premier ordre, que le théorème de fluctuation (5.2) est un résultat exact sur un régime transitoire du système [pas de terme correctif en $O(1/\tau)$] :

$$\frac{\pi_\tau(p)}{\pi_\tau(-p)} = e^{\beta\tau p} \quad \text{quel que soit } \tau, \quad (5.5)$$

où p est définie par la relation (5.1). On parle alors de théorème de fluctuation transitoire (abrégé TFT).

Citons aussi les travaux de Zamponi, Cugliandolo, Kurchan, Ritort, Crisanti et leurs collaborateurs, dans un contexte plus centré sur les systèmes vieillissants [CVJ03, Rit03b, RCR03, Rit03a, RC03, CR04, Rit04a, Rit03c, Rit04b, ZCK05].

Motivations des tests expérimentaux des théorèmes de fluctuation

Comme nous l'avons mentionné plus haut [cf points conclusifs (i) et (ii) du § 5.1.1], le principal ennui avec le résultat (5.2) réside dans l'identification du taux de contraction de l'espace des phases du système avec son taux de production d'entropie : cette identification est, en règle générale, tout à fait arbitraire.

Il s'agit d'un sujet qui est encore fortement débattu et dont l'issue n'est toujours pas certaine : on parle d'ailleurs plus volontiers du taux de production de la chaleur que du taux de production d'entropie (voir les références [vZC03b, vZC03a, vZCC04], qui discutent bien ce point).

Un autre aspect de la question concerne les expériences qui sont réalisées dans le but de tester le TFS (5.2) et le TFT (5.5) (nous en citons quelques-unes plus bas) : expérimentalement, on peut mesurer (dans les cas les mieux contrôlés) la puissance fournie au système étudié et / ou la chaleur dissipée par le système étudié. Encore une fois, ces quantités ne s'identifient pas nécessairement avec le taux de production d'entropie

du système étudié, et encore moins avec le taux de contraction de son espace des phases.

Les tests expérimentaux des théorèmes de fluctuation (5.2) et (5.5) sont dûs à une petite communauté de physiciens, parmi lesquels comptent Aumaitre, Ciliberto, Garnier, Fauve, Wang, Carberry, Feitosa et leurs collaborateurs [CL98, AF99, AFMP01, WSM⁺02, AF03, AFFM04, CRW⁺04, FM04, CGH⁺04, GC05].

Les systèmes physiques considérés sont soit des fluides (expériences de convection, de turbulence), soit des particules browniennes (piégées optiquement, magnétiquement ou électrostatiquement), soit des circuits électriques, soit des milieux granulaires.

De paire avec les simulations numériques [BGG97, BCL98, GRS04, ZRA04], ces expériences ont donné une vraisemblance physique aux théorèmes de fluctuation (5.2) et (5.5).

Nous nous proposons d'examiner les relations de fluctuation (5.2) et (5.5) dans le cas d'un système expérimental dont la dynamique correspond précisément à une dynamique de Langevin du deuxième ordre : notre oscillateur mécanique amorti.

Ajoutons que dans ce qui suit, nous normalisons p par $k_B T = \beta^{-1}$: autrement dit, nous exprimons p en unités de $k_B T$. A cet effet, supposons que p n'est pas normalisée par β^{-1} , comme c'est écrit en (5.1) ; en vertu de la conservation de la probabilité $\pi_\tau(p) dp = \pi_\tau(\beta p) d(\beta p)$, ce qui implique $\ln \frac{\pi_\tau(p)}{\pi_\tau(-p)} = \ln \frac{\pi_\tau(\beta p)}{\pi_\tau(-\beta p)}$.

Donc, si l'on choisit d'exprimer p en unités de $k_B T$ (ce qui revient à redéfinir p par βp dans l'équation précédente, auquel cas $[p] = T^{-1}$), le TFS (5.2) et le TFT (5.5) s'écrivent respectivement

$$\begin{aligned} [\text{TFS}] \quad & \ln \frac{\pi_\tau(p)}{\pi_\tau(-p)} \sim \Sigma \tau p + O(1/\tau) \quad \text{pour } \tau \rightarrow \infty, \\ [\text{TFT}] \quad & \ln \frac{\pi_\tau(p)}{\pi_\tau(-p)} = \Sigma \tau p \quad \text{quel que soit } \tau, \end{aligned} \tag{5.6}$$

où p est exprimée en unités de $k_B T$, et où $\Sigma = 1$.

Le but de notre test expérimental des TFS et TFT (5.6) consiste donc d'une part à définir expérimentalement la quantité p , à vérifier si l'on obtient bien pour cette dernière des relations conformes à (5.6), et si $\Sigma = 1$.

Plusieurs problèmes restent ouverts, notamment la valeur précise du préfacteur numérique Σ , sa dépendance vis-à-vis de la variable p considérée, ainsi que son régime de convergence, en fonction de τ , vers la valeur 1 selon la force appliquée au système pour le porter dans un régime stationnaire hors d'équilibre.

5.2 Test expérimental des théorèmes de fluctuation stationnaire et transitoire

5.2.1 Principe du test

Nous nous proposons de tester les théorèmes de fluctuation stationnaire (5.2) et transitoire (5.5), sous la forme (5.6) que nous venons d'indiquer, en exploitant les

	a ^(*)	b ^(*)	c ^(*)	d ^(*)	e ^(*)	f ^(*)	g ^(*)	h ^(**)	i ^(**)
ν_0 (Hz)	326.3	326.3	326.3	326.3	326.3	343.4	343.4	348.2	348.2
τ_{relax} (ms)	23.5	23.5	23.5	23.5	23.5	34.2	34.2	619.8	619.8
$\tau_0/\tau_{\text{relax}}$	8.49	0.86	3.52	2.79	4.2	0.12	0.12	0.08	0.08
$\tau_p/\tau_{\text{relax}}$	33.76	3.38	14.12	11.31	17.1	5.61	5.61	—	—
τ_{max} (ms)	992.9	99.6	414.5	331.4	735.6	196	196	49.6	49.6
$ M_{\text{max}} $ (pN m)	8.34	4.23	4.28	2.95	0.84	11.76	22.09	5.83	14.92

TAB. 5.1 – **Configurations expérimentales envisagées.** Les symboles ^(*) et ^(**) indiquent respectivement si l'oscillateur est immergé ou non dans un fluide visqueux (les caractéristiques du fluide ainsi que la constante de rappel de l'oscillateur sont indiquées au § 4.4.3).

mesures que nous avons exposées au § 4.4.3. Les configurations expérimentales de l'oscillateur mécanique amorti sont indiquées dans ce même paragraphe, et partiellement résumées dans la table 4.3, que nous reproduisons et complétons ici (table 5.1 ; voir paragraphe suivant pour les notations).

Pour ce faire, nous devons tout d'abord définir expérimentalement la quantité $p(x)$ définie par la relation (5.1) : dans le cadre de nos expériences, il peut s'agir, soit de la puissance fournie à l'oscillateur durant les transformations (que nous noterons $\frac{1}{\tau}W_\tau$), soit de la chaleur dissipée par l'oscillateur pendant les transformations (que nous noterons $\frac{1}{\tau}Q_\tau$).

Nous allons montrer qu'il existe plusieurs choix possibles pour chacune de ces quantités, que nous avons notée $p(x)$ au § 5.1.2 (et que nous noterons ici et dans ce qui suit p_τ), et qu'un seul d'entre-eux se prête aux tests des théorèmes de fluctuation (abrégés TF ; cf §§ 5.2.2 et 5.2.4).

Nous avons vu aux chapitres 2 et 4 que notre système expérimental n'est pas en règle générale suffisamment visqueux (dissipatif) pour qu'on puisse négliger le terme inertiel en $I\ddot{\theta}$ dans son équation du mouvement. C'est d'ailleurs une caractéristique essentielle des spectres de fluctuation de notre oscillateur, comme le met clairement en évidence la fig. 4.7 du § 4.4.3. Autrement dit, la dynamique de notre oscillateur mécanique correspond à une dynamique de Langevin du deuxième ordre

$$I\ddot{\theta}(t) + \eta\dot{\theta}(t) + C\theta(t) = M(t) + \zeta(t), \quad (5.7)$$

où la force fluctuante $\zeta(t)$ est assimilée à un bruit blanc gaussien tel que

$$\langle \zeta(t) \rangle = 0 \quad \text{et} \quad \langle \zeta(t) \zeta(t') \rangle = 2\eta k_B T \delta(t - t'). \quad (5.8)$$

Nous négligeons la viscoélasticité de l'oscillateur, qui complique singulièrement les calculs ; autrement dit, l'oscillateur est immergé dans un fluide dont la viscosité η domine totalement la viscoélasticité intrinsèque de l'oscillateur (dont le moment d'inertie et la constante de torsion sont notés I et C , respectivement).

Nous insistons sur ce point en comparant sur la fig. 5.1 les spectres de fluctuation

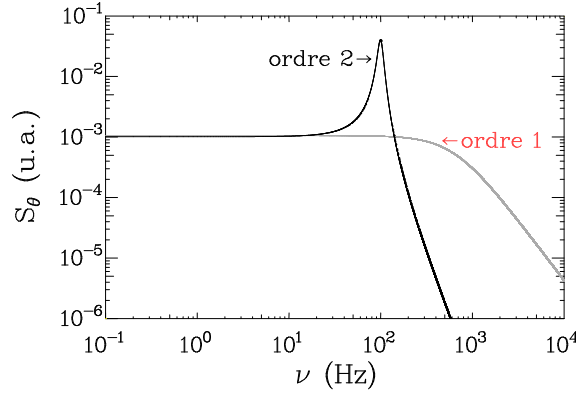


FIG. 5.1 – **Spectres de fluctuation d’un filtre d’ordre 1 et d’un filtre d’ordre 2.** Nous comparons les spectres de fluctuation $S_\theta = \langle |\tilde{\theta}|^2 \rangle$ d’un filtre d’ordre 1 ($S_\theta = 4\eta k_B T / \{I^2[\omega_0^4 + (\eta\omega/I)^2]\}$) et d’un filtre d’ordre 2 ($S_\theta = 4\eta k_B T / \{I^2[(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (\eta\omega/I)^2]\}$). (Ici, $k_B T = I = 1$, $\nu_0 = 100$ Hz, $\eta = 100$ Pas et $\int S_x d\nu = 1$.)

d’un filtre d’ordre un⁷ et d’un filtre d’ordre deux⁸.

C’est une remarque très élémentaire, mais importante car les théoriciens ne peuvent actuellement mener de calculs analytiques que dans le cadre d’une dynamique de Langevin du premier ordre [vZC03b, vZC03a, vZCC04], où le bruit $\zeta(t)$ transmis au système est un bruit blanc à large bande. Ce n’est manifestement pas le cas pour notre oscillateur amorti : le bruit $\zeta(t)$ est amplifié par l’oscillateur essentiellement au voisinage de sa fréquence de résonance ν_0 .

Ceci étant, nous avons défini au chapitre 4 les travaux thermodynamique et classique fournis à l’oscillateur pendant la transformation par les relations [cf §§ 4.2, 4.4.2 et éq. (4.33)]

$$\begin{aligned} W_t &= - \int_0^t \dot{M}(t') \theta(t') dt' \equiv \int_0^t \mathcal{P}(t') dt' = -[M\theta]_0^t - W_{\text{cl},t} \\ W_{\text{cl},t} &= - \int_0^t M(t') \dot{\theta}(t') dt' \equiv \int_0^t \mathcal{P}_{\text{cl}}(t') dt' \end{aligned} \quad (5.9)$$

où $\mathcal{P} = -\dot{M}\theta$ et $\mathcal{P}_{\text{cl}} = -M\dot{\theta}$ désignent les puissances thermodynamique et classique fournies à l’oscillateur pendant la transformation.

La première alternative pour tester les TF (5.2) et (5.5) consiste simplement à identifier la puissance fournie à l’oscillateur pendant la transformation à

$$p_\tau \equiv \frac{1}{\tau} W_\tau = \begin{cases} \text{soit} & \frac{1}{\tau} \int_t^{t+\tau} \mathcal{P}(t') dt', \\ \text{soit} & \frac{1}{\tau} \int_t^{t+\tau} \mathcal{P}_{\text{cl}}(t') dt'. \end{cases} \quad (5.10)$$

⁷I.e. un système mécanique régi par l’équation différentielle $\eta\ddot{\theta} + C\dot{\theta} = M$.

⁸I.e. un système mécanique régi par l’équation différentielle $I\ddot{\theta} + \eta\dot{\theta} + C\theta = M$.

Noter que ces deux quantités intègrent les variations d'énergie cinétique et d'énergie potentielle de l'oscillateur pendant la transformation⁹. En multipliant chaque membre de (5.7) par $\dot{\theta}$ et en intégrant de t à $t + \tau$, nous pouvons donc identifier la chaleur dissipée par l'oscillateur pendant la transformation à¹⁰

$$p_\tau = \frac{1}{\tau} Q_\tau \equiv \frac{\eta}{\tau} \int_t^{t+\tau} \dot{\theta}^2(t') dt' = \begin{cases} \text{soit} & \frac{1}{\tau} \left(W_\tau - [T + V]_t^{t+\tau} + [M\theta]_t^{t+\tau} \right), \\ \text{soit} & -\frac{1}{\tau} \left(W_{\text{cl}, \tau} + [T + V]_t^{t+\tau} \right), \end{cases} \quad (5.11)$$

où $T = \frac{1}{2} I \dot{\theta}^2$ et $V = \frac{1}{2} C \theta^2$ désignent l'énergie cinétique et l'énergie potentielle de l'oscillateur. Cette dernière quantité correspond précisément à la chaleur dissipée par l'oscillateur pendant la transformation, puisque ce sont les processus de frottements visqueux qui sont à l'origine de la dissipation.

Quatre possibilités s'offrent donc à nous pour tester les TF (5.2) et (5.5) [cf relations (5.9) et (5.10) ; nous affublerons W_τ et Q_τ d'un indice "cl" si ces quantités sont calculées à partir de la puissance classique].

Nous allons tester chacune de ces possibilités en exploitant les mesures réalisées au § 4.4.3.

5.2.2 Relation de fluctuation transitoire

Nous commençons par examiner le cas des transformations correspondant à un moment appliqué $M(t)$ en forme de rampes et plateaux, comme l'indique la fig. 4.8(i) du § 4.4.3 : nous considérons donc les expériences a)... g) indiquées dans la table 5.1 (afin d'éviter toute ambiguïté, nous notons ici et dans ce qui suit le temps de montée du moment appliqué τ_0 , au lieu de τ comme c'était le cas au chap. 4).

Afin de tester le TFT (5.6), il faut d'abord déterminer la densité de probabilité¹¹ $P(p_\tau)$ de la quantité p_τ , définie par les relations (5.10) et (5.11), que nous identifions soit à la puissance fournie à l'oscillateur pendant la transformation, soit à la chaleur dissipée par l'oscillateur pendant la transformation. Pour ce faire, nous procédons de la manière suivante :

- (i) Comme l'indique la fig. 5.2, après avoir déterminé les états A et B correspondant aux extrémités des plateaux inférieurs et supérieurs de $M(t)$ et de $\theta(t)$, nous calculons p_τ sur chaque motif (réalisation) de $M(t)$ et de $\theta(t)$ pour $\tau \in (0, \tau_{\max}) \equiv (0, \tau_0 + \tau_p)$, en faisant varier τ par pas de $\delta\tau$ ($\delta\tau \ll \tau_{\max}$; τ_p désigne la durée de chaque plateau). On réalise ainsi un ensemble de réalisations de p_τ pour chaque valeur de $\tau \in (0, \tau_{\max})$, dont on peut déterminer numériquement les fonctions de distribution $P(p_\tau)$.
- (ii) A partir de chaque fonction de distribution $P(p_\tau)$, correspondant aux différentes valeurs de τ , on calcule la fonction de symétrie

$$S_\tau = \frac{1}{\tau} \ln \frac{P(+p_\tau)}{P(-p_\tau)} \quad (5.12)$$

⁹Dont on sait que leur somme s'annule si le système est conservatif, ce qui n'est pas le cas ici.

¹⁰A un terme $\int_t^{t+\tau} \zeta(t') \dot{\theta}(t') dt'$ près.

¹¹Ici et dans ce qui suit, nous notons $\pi_\tau(p) \rightarrow P(p_\tau)$.

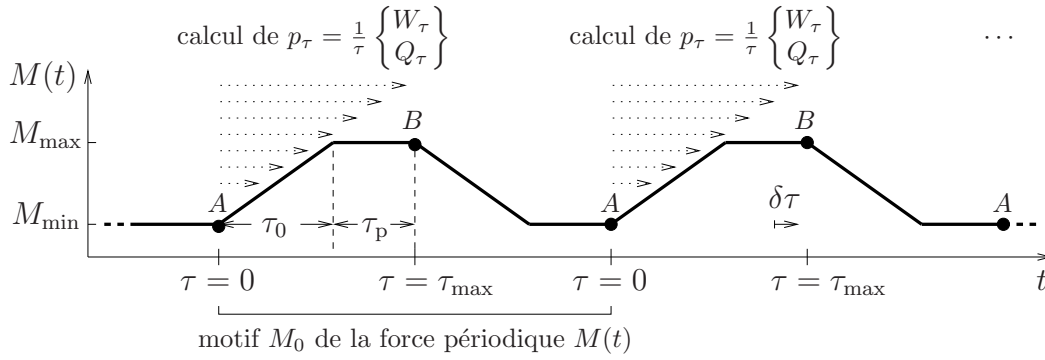


FIG. 5.2 – **Test du TFT.** Cette figure indique le protocole pour déterminer les densités de probabilité $P(p_\tau)$ dans le cas du TFT.

en fonction de p_τ . Pour que ce calcul ait un sens, il est nécessaire que les fonctions de distribution $P(p_\tau)$ aient suffisamment d'événements $p_\tau \geq 0$, et ce pour une large gamme de valeurs de τ si l'on tient à tester le TFT.

Si ce dernier est vérifié pour la quantité p_τ considérée, on doit obtenir une famille de droites passant par l'origine, de mêmes pentes. En effet, si le TFT (5.6) est vérifié, on doit avoir

$$S_\tau = \Sigma p_\tau \quad \text{quel que soit } \tau, \quad (5.13)$$

où Σ est un nombre pur, indépendant de τ (comme nous l'avons indiqué à la fin du § 5.1.2, nous exprimons p_τ en unités de $k_B T$).

- (iii) En effectuant un ajustement linéaire de la pente de S_τ pour chaque valeur de τ , en fonction de p_τ , on peut déterminer le facteur numérique Σ pour tous les temps τ envisagés, et vérifier si $\Sigma = 1$ quel que soit τ [en réalité, pour les temps τ qui correspondent à des fonctions de distribution $P(p_\tau)$ qui ont suffisamment d'événements $p_\tau \geq 0$], en vertu du TFT (5.6).

Insistons à nouveau sur le fait que les résultats théoriques que nous mentionnons aux points (ii) et (iii), et sur lesquels nous nous appuyons pour effectuer le test du TFT, ont été obtenus dans le cas d'une dynamique de Langevin du premier ordre, tandis que la dynamique de notre système expérimental correspond à une dynamique de Langevin du deuxième ordre.

Les figs. 5.3(i) et 5.3(ii) reportent quelques densités de probabilité¹² $P(p_\tau)$ obtenues dans l'expérience c) avec $p_\tau = \frac{1}{\tau} W_\tau$ et $p_\tau = \frac{1}{\tau} Q_{cl, \tau}$, respectivement [cf relations (5.10) et (5.11)]. On peut remarquer sur la fig. 5.3(i) que les densités de probabilité de la puissance $p_\tau = \frac{1}{\tau} W_\tau$ convergent très rapidement, pour $\tau \ll \tau_{\max} = 414.5$ ms, vers des distributions n'admettant plus d'événements $p_\tau \geq 0$.

Cet effet se manifeste de façon encore plus claire sur la fig. 5.3(ii), qui reporte quelques densités de probabilité de la chaleur $p_\tau = \frac{1}{\tau} Q_{cl, \tau}$. Très rapidement, au fur et à mesure que τ croît, la moyenne des distributions $P(p_\tau)$ s'écarte sensiblement de zéro, et

¹²Ici et dans ce qui suit, les distributions de probabilité $P(p_\tau)$ que nous indiquons ne sont pas normalisées.

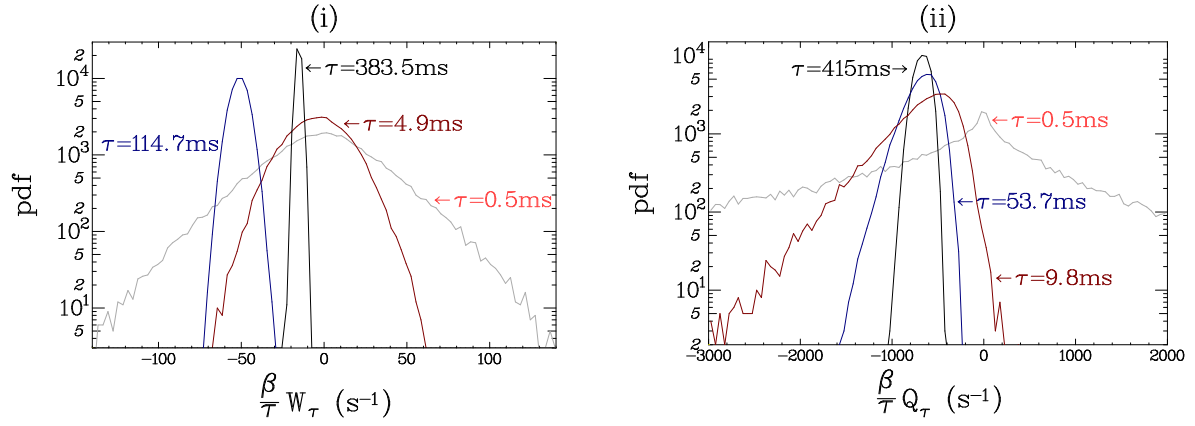


FIG. 5.3 – **Densités de probabilité** $P(p_\tau)$. Les figures (i) et (ii) représentent respectivement les densités de probabilité de $p_\tau = \frac{1}{\tau}W_\tau$ et $p_\tau = \frac{1}{\tau}Q_{cl,\tau}$ [cf relations (5.10) et (5.11)], obtenues dans l'expérience c) (cf table 5.1).

leur largeur à mi-hauteur décroît fortement. Cet effet est amplifié par la forte asymétrie des distributions $P(p_\tau)$. Dans ces deux cas, nous ne disposons pas de suffisamment d'événements $p_\tau \geq 0$ pour pouvoir tester le TFT [cf point (ii) ci-dessus].

Nous sommes conduits aux mêmes observations en considérant $p_\tau = \frac{1}{\tau}Q_\tau$ [cf relation (5.11)] et en examinant les expériences a), b), e), f) et g) (cf table 5.1).

Reste à examiner le cas $p_\tau = \frac{1}{\tau}W_{cl,\tau}$ [cf relation (5.10)]. Il s'agit en réalité du cas le plus intéressant : comme nous allons le voir, c'est le seul qui dispose d'une statistique adéquate pour tester le TFT [i.e. dont les distributions $P(p_\tau)$ ont suffisamment d'événements $p_\tau \geq 0$, quel que soit $\tau \in (0, \tau_{\max})$]. Aussi nous ne considérerons plus que celui-ci dans ce qui suit, et nous noterons simplement $\frac{1}{\tau}W_\tau$ la puissance classique intégrée entre t et $t + \tau$.

Les figs. 5.4(f-i) et 5.4(g-i) reportent les densités de probabilité $P(p_\tau)$ obtenues dans les expériences f) et g) (cf table 5.1). On remarque tout d'abord, contrairement aux cas que nous venons de passer en revue, que les distributions obtenues sont gaussiennes¹³ quel que soit $\tau \in (0, \tau_{\max})$. En outre, toujours à la différence des cas étudiés précédemment, ces distributions ont toujours suffisamment d'événements $p_\tau \geq 0$, quel que soit $\tau \in (0, \tau_{\max})$, afin que nous puissions étudier les fonctions de symétrie S_τ (5.12).

Ces dernières sont reproduites sur les figs. 5.4(f-ii) et 5.4(g-ii) : dans chaque cas nous obtenons une famille de droites passant par l'origine, dont les pentes sont identiques.

En effectuant un ajustement linéaire de chaque fonction de symétrie S_τ en fonction de $\frac{1}{\tau}W_\tau$, nous pouvons déterminer si $\Sigma = 1$ quel que soit τ , conformément au TFT (5.6). Le résultat obtenu est indiqué sur les figs. 5.4(f-iii) et 5.4(g-iii).

Ce que nous observons n'est pas tout à fait en conformité avec le TFT (5.6) : nous

¹³Dont nous ne reproduisons pas les ajustements afin de ne pas alourdir les figures.

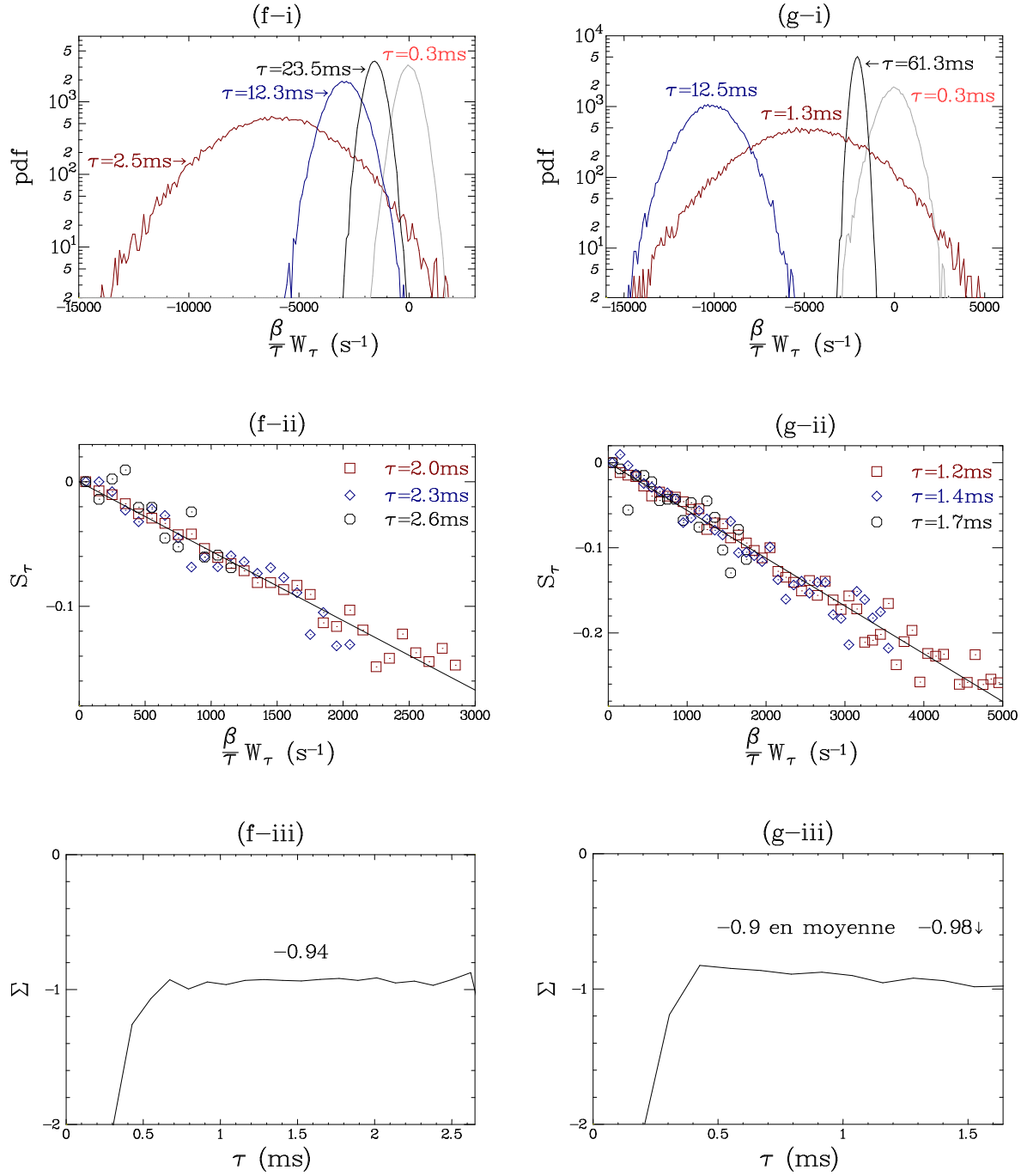


FIG. 5.4 – **Test du TFT : expériences f) et g).** Cette figure représente (i) les densités de probabilité de la puissance fournie à l'oscillateur $\frac{1}{\tau}W_\tau$, (ii) les fonctions de symétrie S_τ correspondantes, (iii) la convergence du nombre par Σ en fonction de τ [la numérotation des figures correspond à la numérotation des expériences f) et g)].

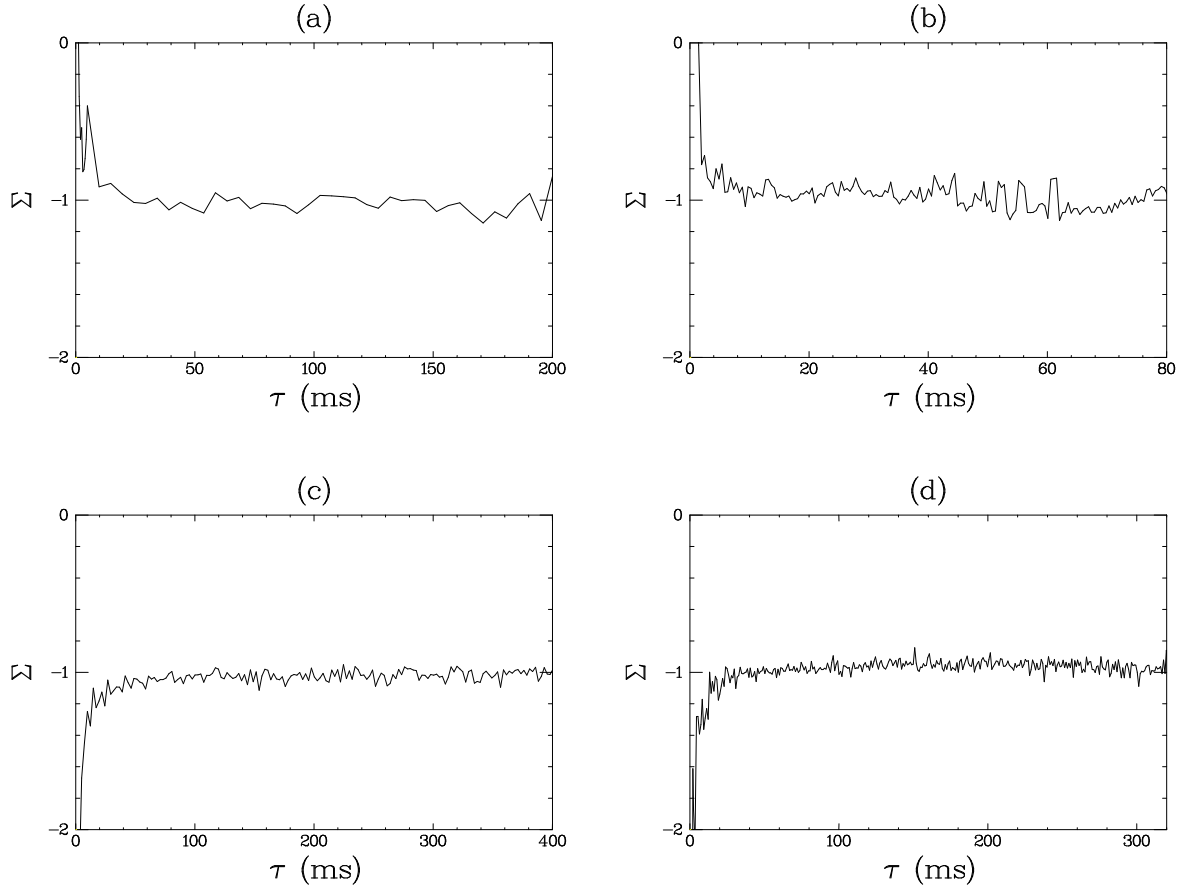


FIG. 5.5 – **Test du TFT : expériences a)...d).** Cette figure représente la convergence du nombre pur Σ en fonction de τ dans les cas a)...d) [la numérotation des figures correspond à la numérotation des expériences a)...d)].

observons en effet que Σ converge très rapidement (en un temps τ fini) vers la valeur $(-0.98, -0.9)$, indépendante de τ , quel que soit $\tau > \tau_{\min}$, où $\tau_{\min} < \tau_0$.

$\tau_{\min}$ désigne le temps caractéristique de convergence de Σ vers -1 : par exemple, la fig. 5.4(f-iii), qui correspond à l'expérience f), indique un temps de convergence $\tau_{\min}$ de l'ordre de 0.7 ms, tandis que le temps de montée d'une rampe vaut $\tau_0 \simeq 4.1$ ms (cf table 5.1).

D'après le TFT (5.6), nous ne devrions pas observer un régime transitoire de Σ pour $\tau < \tau_{\min}$, comme c'est le cas sur les figs. 5.4(f-iii) et 5.4(g-iii) : Σ devrait converger instantanément vers la valeur -1 , quel que soit τ . Ceci dit, nous avons bien $\Sigma \simeq -1$ aux temps $\tau > \tau_{\min}$; par ailleurs, les valeurs de $\tau_{\min}$ que nous observons sont extrêmement faibles, et l'on voit clairement sur les figs. 5.4(f-iii) et 5.4(f-iii) que l'on dispose de très peu de points pour $\tau < \tau_{\min}$. Nous reviendrons plus bas, après avoir examiné les expériences a)...e), sur les causes probables de ce "régime transitoire".

L'examen des expériences a)...e) conduit aux mêmes observations, comme l'indique

	a	b	c	d	e	f	g
Σ	-1.03	-0.97	-1.01	-0.96	-0.98	-0.92	-0.97

TAB. 5.2 – Test du TFT : principaux résultats des expériences a)...g) [cf table 5.1 pour les définitions des expériences a)...g)].

la fig. 5.5, qui reproduit les résultats obtenus dans les expériences a)...d). Cependant, on peut remarquer que cette fois-ci $\tau_{\min} \simeq 50$ ms, tandis que $\tau_{\min} \simeq 0.7$ ms dans les expériences f) et g) (voir plus haut). Or les expériences a)...g) correspondent à des oscillateurs dont les temps de relaxation sont comparables; seule l'amplitude $|M_{\max}|$ du moment appliqué et le rapport $\tau_0/\tau_{\text{relax}}$ varient de manière appréciable d'une expérience à l'autre (cf table 5.1). En effet, les expériences f) et g) correspondent à un moment appliqué de plus forte amplitude, et dont les variations (les rampes) ont lieu sur des intervalles de temps beaucoup plus courts : $(\tau_0/\tau_{\text{relax}})_{f,g)} < (\tau_0/\tau_{\text{relax}})_{a,...e)}$ et $|M_{\max}|_{f,g)} > |M_{\max}|_{a,...e)}$.

Ainsi, si le régime transitoire de Σ que nous observons aux temps $\tau < \tau_{\min}$ correspond à un mécanisme physique, nous nous attendrions plutôt à ce que $\tau_{\min}^{a)...e)} < \tau_{\min}^{f),g)}$. Or nous observons précisément le contraire.

Ce régime transitoire de Σ aux très faibles valeurs de τ est probablement dû à la fréquence d'échantillonnage des signaux $\theta(t)$ et $M(t)$, et, dans des proportions moindres, à la carte d'acquisition que nous avons utilisée (carte NI 4472 PXI 24 bits¹⁴), ainsi qu'à l'électronique de conditionnement associée à l'interféromètre (cf chap. 2).

En effet, les expériences f) et g) ont été réalisées en échantillonnant les signaux $\theta(t)$ et $M(t)$ à la fréquence $\nu_{\text{éch}} = 16.384$ kHz, tandis que les expériences a)...e) ont été réalisées avec $\nu_{\text{éch}} = 2.048$ kHz. Toutes ces expériences ont été réalisées avec la même chaîne d'acquisition. Par conséquent, seule la fréquence d'échantillonnage des signaux $\theta(t)$ et $M(t)$, qui varie d'un groupe d'expériences à l'autre, peut expliquer l'écart sensible entre les valeurs de $\tau_{\min}$ observées.

Par manque de temps, nous n'avons pas étudié plus en détail ce point; il semble nécessaire de réaliser de nouvelles expériences afin de comprendre davantage cet effet.

Nous résumons les différentes valeurs de Σ obtenues dans les expériences a)...g) dans la table 5.2.

Résumons. Nous avons testé le TFT en examinant les expériences a)...g) définies par la table 5.1. Les résultats obtenus sont les suivants :

- (i) Seule la puissance classique $\frac{1}{\tau}W_{\text{cl},\tau}$ (5.10) se prête à un test du TFT (5.5).
- (ii) Les fonctions de distribution $P(p_\tau)$ ont toujours suffisamment d'événements $p_\tau \geq 0$ pour qu'on puisse tester le TFT (5.6), quel que soit $\tau \in (0, \tau_{\max})$. Par ailleurs, les fonctions de distribution $P(p_\tau)$ sont gaussiennes.
- (iii) Le TFT (5.6) est vérifié quel que soit $\tau \in (\tau_{\min}, \tau_{\max})$ où $\tau_{\min} < \tau_0$, avec de petites déviations au résultat (5.6) aux temps courts $\tau < \tau_{\min}$, qui peuvent être attribuées à la fréquence d'échantillonnage des signaux $\theta(t)$ et $M(t)$.

¹⁴Cette carte peut échantillonner des signaux jusqu'à $\nu_{\text{éch}} = 102.4$ kHz.

Il s'agit d'un résultat nouveau, car il a été obtenu pour un système oscillant dont le terme inertiel $I\ddot{\theta}$ ne peut être négligé, c'est-à-dire pour un système dont la dynamique correspond à une dynamique de Langevin du deuxième ordre ; or il n'existe pas actuellement de preuve du TFT (5.6) pour une telle dynamique.

Afin d'analyser ces résultats expérimentaux, nous étudions au § 5.3 une dynamique de Langevin du premier et du deuxième ordre, en nous appuyant sur le fait que les distributions $P(p_\tau)$ sont gaussiennes dans nos expériences, afin de nous assurer que la dynamique de notre oscillateur, qui correspond à une dynamique de Langevin du deuxième ordre, conduit bien aux résultats observés.

5.2.3 Relation de fluctuation stationnaire (1)

Nous examinons maintenant le théorème de fluctuation stationnaire (5.6), à partir du même jeu de données qu'au § 5.2.2 [expériences a) . . . e), cf table 5.1]. Comme nous l'avons mentionné au début du § 5.1.2, le TFS (5.2) caractérise le régime stationnaire hors d'équilibre du système, une fois que son régime transitoire (hors d'équilibre) s'est amorti, du fait des processus de frottements visqueux par exemple. Ce régime stationnaire hors d'équilibre peut être obtenu en forçant continûment le système hors d'équilibre, au moyen d'une force appliquée linéaire en t , par exemple (c'est précisément la situation envisagée par Cohen et van Zon dans les articles [vZC03b, vZC03a, vZCC04]).

Dans nos expériences, ces effets de dissipation sont essentiellement dûs à la viscosité du fluide dans lequel l'oscillateur mécanique est immergé, ainsi qu'à la viscoélasticité de l'oscillateur (dans des proportions moindres), et sont contrôlés par le temps de relaxation τ_{relax} de l'oscillateur. Ainsi, si l'origine des temps $\tau = 0$ correspond au commencement de chaque rampe linéaire en t , nous pouvons étudier le TFS en envisageant les temps $\tau \in (2\tau_{\text{relax}}, \tau_0)$, où τ_0 désigne la durée de chaque rampe.

L'expérience a) se prête bien à une étude du TFS : puisque $\tau_0/\tau_{\text{relax}} = 8.49$ (cf table 5.1), nous pouvons calculer p_τ sur chaque rampe à partir de $\tau = 2\tau_{\text{relax}}$ (cf fig. 5.2), en disposant d'une marge suffisante pour étudier la dynamique stationnaire hors d'équilibre de l'oscillateur et calculer les fonctions de distribution $P(p_\tau)$ dans ce régime. Le protocole que nous adoptons est identique aux points (i), (ii) et (iii) indiqués au § 5.2.2, à ceci près que l'origine des temps $\tau = 0$ correspond cette fois-ci à l'instant $\tau = 2\tau_{\text{relax}}$: de cette manière, nous ne nous intéressons qu'au régime stationnaire hors d'équilibre de l'oscillateur sur l'intervalle de temps $(0, \tau_0 - 2\tau_{\text{relax}})$.

Comme pour notre test du TFT (cf § 5.2.2), seule la puissance classique $\frac{1}{\tau}W_{\text{cl},\tau}$ (5.10) intégrée entre t et $t + \tau$ dispose d'une statistique adéquate pour tester le TFS : c'est la seule quantité dont les distributions $P(p_\tau)$ ont suffisamment d'événements $p_\tau \geq 0$ pour une large gamme de valeurs de τ . Aussi nous ne considérerons plus que celle-ci dans ce qui suit, et nous la noterons comme précédemment $\frac{1}{\tau}W_\tau$.

La fig. 5.6(i) reporte quelques densités de probabilité $P(p_\tau)$ obtenues dans le cas a). On remarque tout d'abord que les distributions obtenues sont gaussiennes¹⁵ quel que

¹⁵Dont nous ne reproduisons pas les ajustements afin de ne pas alourdir les figures.

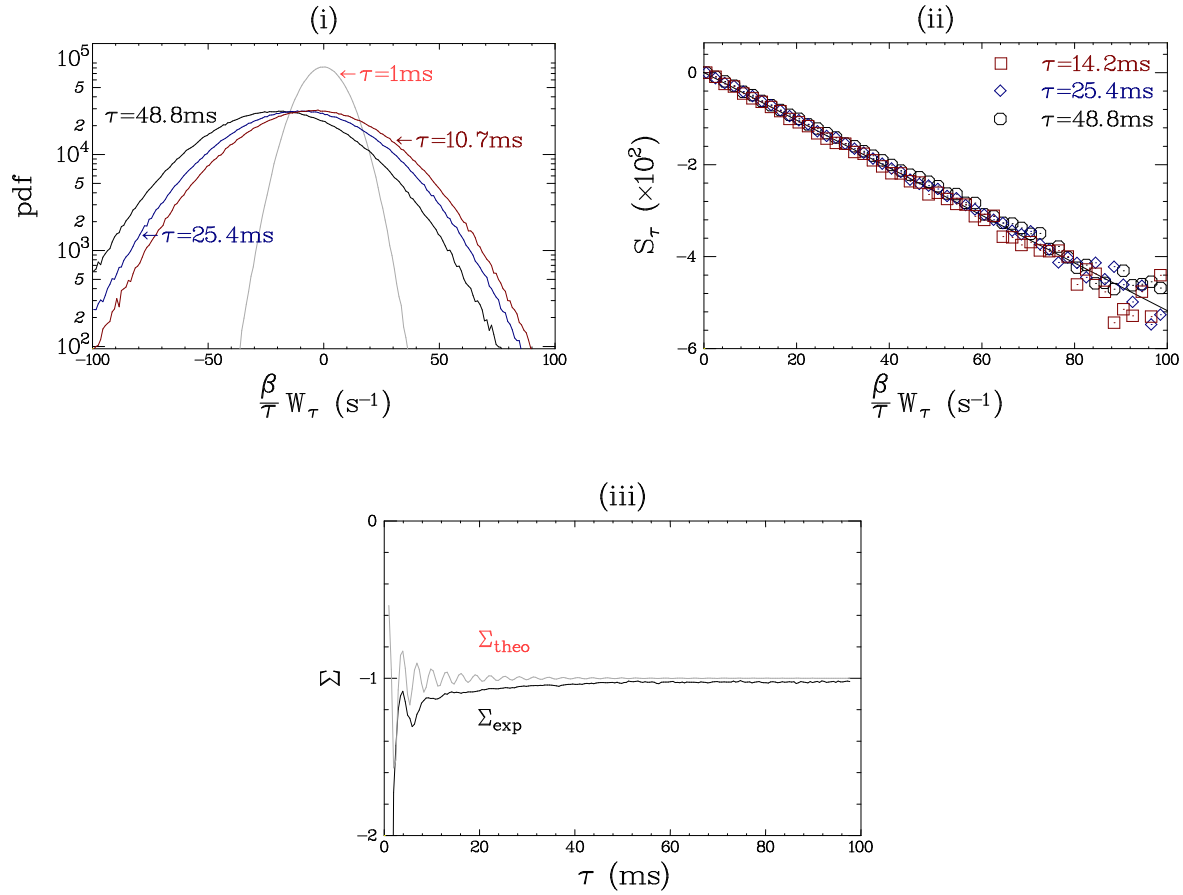


FIG. 5.6 – **Test du TFS : cas a).** Cette figure représente (i) les densités de probabilité de la puissance fournie à l'oscillateur $\frac{1}{\tau} W_\tau$, (ii) les fonctions de symétrie S_τ correspondantes, (iii) la convergence du nombre pur Σ en fonction de τ (les valeurs indiquées de τ sont telles que l'instant $\tau = 0$ correspond à $\tau = 2\tau_{\text{relax}}$). En outre, nous représentons sur la fig. (iii) la courbe théorique de Σ tirée de l'expression (5.16).

soit $\tau \in (0, \tau_0 - 2\tau_{\text{relax}})$. En outre, ces distributions ont toujours suffisamment d'événements $p_\tau \gtrsim 0$, quel que soit $\tau \in (0, \tau_0 - 2\tau_{\text{relax}})$: nous pouvons donc étudier les fonctions de symétrie S_τ (5.12).

Quelques fonctions de symétrie S_τ sont reproduites sur la fig. 5.6(ii) : nous obtenons une famille de droites passant par l'origine, en conformité avec le TFS (5.6).

En effectuant un ajustement linéaire de chaque fonction de symétrie S_τ en fonction de $\frac{1}{\tau}W_\tau$, nous pouvons déterminer si $\Sigma = 1$ à la limite où $\tau \rightarrow \infty$, conformément au TFS (5.6). Signalons que cette fois-ci, la relation (5.13) doit être remplacée par la relation de fluctuation stationnaire

$$S_\tau \sim \Sigma p_\tau + O(1/\tau) \quad \text{pour} \quad \tau \rightarrow \infty, \quad (5.14)$$

où S_τ est définie par (5.12).

Le résultat obtenu est indiqué sur la fig. 5.6(iii), qui met assez clairement en évidence la convergence de Σ vers la valeur -1 dès $\tau \gtrsim 50$ ms (i.e. $\tau \gtrsim 2\tau_{\text{relax}} + 50$ ms, en unité de temps absolue).

Contrairement au TFT, pour lequel Σ converge instantanément vers la valeur -1 , le TFS caractérise la convergence asymptotique de Σ vers la valeur -1 (sur le régime stationnaire hors d'équilibre du système).

La fig. 5.6(iii) met clairement en évidence un régime oscillant amorti de Σ pour les faibles faibles valeurs de τ : Σ présente en effet presque 3 oscillations amorties périodiques dont la pseudo-pulsation est approximativement égale à $\alpha = \sqrt{\omega_0^2 - \gamma^2}$ pour $\tau \lesssim 20$ ms, où ω_0 désigne la fréquence (angulaire) de résonance à vide de l'oscillateur et $\gamma = \tau_{\text{relax}}^{-1}$.

Ce régime oscillant amorti indique que la dynamique de notre oscillateur amorti correspond à une dynamique de Langevin du deuxième ordre, et non du premier ordre.

En effet, dans le cas d'une dynamique de Langevin du premier ordre, Cohen et van Zon montrent dans leur article [vZCC04] [cf relation (15)] que

$$\Sigma = -\frac{1}{1 - \epsilon(\tau)}, \quad \text{avec} \quad \epsilon(\tau) = 2 \frac{\tau_1^2 - \tau_1(\tau + \tau_1) e^{-\tau/\tau_1}}{\tau^2}, \quad (5.15)$$

où $\tau_1 = \eta/C$ [nous redémontrons ce résultat au § 5.3.1, cf relation (5.51)].

Une telle expression de Σ ne peut manifestement pas rendre compte du régime oscillant amorti qu'indique la fig. 5.6(iii) aux faibles valeurs de τ .

A partir d'une dynamique de Langevin du deuxième ordre, et en nous appuyant sur le fait que les distributions de la puissance $\frac{1}{\tau}W_\tau$ sont gaussiennes quel que soit τ , nous montrons au § 5.3.2 que Σ a l'expression suivante [cf relation (5.63)] :

$$\begin{aligned} \Sigma &= -\frac{1}{1 - \epsilon(\tau)}, \quad \text{avec} \\ \epsilon(\tau) &= 2 \frac{\sin \varphi \sin 3\varphi - \alpha\tau \sin(\alpha\tau + 2\varphi) e^{-\gamma\tau} - \sin \varphi \sin(\alpha\tau + 3\varphi) e^{-\gamma\tau}}{(\alpha\tau)^2}, \end{aligned} \quad (5.16)$$

où α et γ ont été définies plus haut, et où $\varphi = \text{Arctan}(\alpha/\gamma)$.

Nous traçons sur la fig. 5.6(iii) le graphe théorique de Σ en fonction de τ (en couleur claire). Clairement, la courbe théorique de Σ en fonction de τ donnée par (5.16) ne coïncide pas avec la courbe expérimentale de Σ . Néanmoins, on peut remarquer que l'accord entre les deux n'est pas si mauvais si l'on fait abstraction de la forte déviation de leur comportement moyen aux très faibles valeurs de τ . En effet, si l'on supprime la dérive de Σ_{exp} aux faibles valeurs de τ , ou si l'on modifie la relation (5.16) de telle sorte que Σ_{theo} présente une dérive similaire à celle de Σ_{exp} pour les faibles valeurs de τ , les deux courbes de Σ_{exp} et Σ_{theo} sont en bon accord.

Résumons. Nous avons testé le TFS en examinant l'expérience a) définie par la table 5.1. Les résultats obtenus sont les suivants :

- (i) Seule la puissance classique $\frac{1}{\tau}W_{\text{cl},\tau}$ (5.10) se prête à un test du TFS (5.2).
- (ii) Les fonctions de distribution $P(p_\tau)$ qui permettent de tester le TFS (5.6) sont gaussiennes.
- (iii) Le TFS (5.6) est vérifié pour une valeur de τ finie : Σ converge vers la valeur -1 dès $\tau \gtrsim 2\tau_{\text{relax}} + 50$ ms.

Il s'agit d'un résultat nouveau. Premièrement car il a été obtenu pour un système oscillant dont le terme inertiel $I\ddot{\theta}$ ne peut être négligé, c'est-à-dire pour un système dont la dynamique correspond à une dynamique de Langevin du deuxième ordre. Or il n'existe pas actuellement de preuve du TFS (5.6) dans ce cas. Deuxièmement car le TFS (5.6), même s'il n'en existe pas de preuve dans le cas d'une dynamique de Langevin du deuxième ordre, n'assure la convergence de Σ vers la valeur $\Sigma = -1$ qu'à la limite $\tau \rightarrow \infty$. Or nous observons une convergence à τ fini.

Afin d'analyser ces résultats expérimentaux, nous étudions au § 5.3 une dynamique de Langevin du premier et du deuxième ordre, en nous appuyant sur le fait que les distributions $P(p_\tau)$ sont gaussiennes dans nos expériences, afin de nous assurer que la dynamique de notre oscillateur, qui correspond à une dynamique de Langevin du deuxième ordre, conduit bien aux résultats observés.

5.2.4 Relation de fluctuation stationnaire (2)

Nous nous proposons maintenant d'étudier une stationnarité d'un type tout à fait différent (et nouveau), qui correspond au cas d'un système forcé hors d'équilibre dans un régime stationnaire de façon périodique.

Pour cela, nous examinons les expériences correspondant à un moment appliqué $M(t)$ en forme de sinusoïde [cf (4.39), § 4.4.3], comme l'indiquent les figs. 4.11 et 4.12 du § 4.4.3 : nous considérons donc les expériences h) et i), qui correspondent à un oscillateur faiblement amorti (puisque il n'est pas immergé dans un fluide) forcé périodiquement hors d'équilibre dans son régime stationnaire (puisque $\tau_0/\tau_{\text{relax}} = 0.08$, cf table 5.1).

Afin de tester le TFS (5.6), nous procédons comme l'indique la fig. 5.7. Afin de déterminer la densité de probabilité $P(p_\tau)$ de la puissance p_τ , définie par la relation

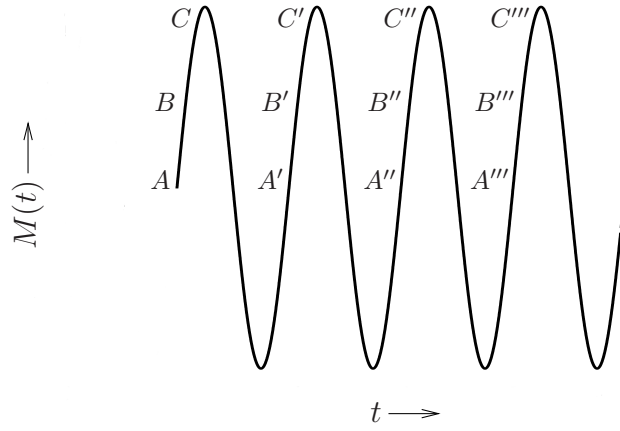


FIG. 5.7 – **Protocole pour tester le TFS.** Pour déterminer les densités de probabilité $P(p_\tau)$, nous calculons p_τ en intégrant les signaux $M(t)$ et $\dot{\theta}(t)$ de A à A' , de B à B' , de C à C' et ainsi de suite. On obtient ainsi la densité de probabilité $P(p_\tau)$ correspondant à $\tau = 1$ période du moment appliqué $M(t)$ [qui est, par ailleurs, la période de $\theta(t)$]. Nous procédons à l'identique en calculant p_τ de A à A'' , de B à B'' , de C à C'' et ainsi de suite (de A à $A''' \dots$), afin de déterminer les densités de probabilité $P(p_\tau)$ correspondant à $\tau = 2$ périodes, 3 périodes $\dots$, jusqu'à ce que les séries de $M(t)$ et $\theta(t)$ soient épuisées.

(5.12), nous calculons p_τ en intégrant de A à A' [i.e. sur une période de $M(t)$ et de $\theta(t)$], puis de A à A'' [i.e. sur deux périodes de $M(t)$ et de $\theta(t)$] et ainsi de suite. On obtient ainsi la densité de probabilité $P(p_\tau)$ correspondant à $\tau = 1$ période du moment appliqué $M(t)$ [qui est, par ailleurs, la période de $\theta(t)$]. Nous procédons à l'identique en calculant p_τ de A à A'' , de B à B'' , de C à C'' et ainsi de suite (de A à $A''' \dots$), afin de déterminer les densités de probabilité $P(p_\tau)$ correspondant à $\tau = 2$ périodes, 3 périodes $\dots$, jusqu'à ce que les séries de $M(t)$ et $\theta(t)$ soient épuisées.

Ici et dans ce qui suit, les temps d'intégration τ sont donc des multiples de la période du moment appliqué $M(t)$, qui vaut $T_0 = 100$ ms dans les expériences h) et i).

Les étapes suivantes du test sont identiques aux points (ii) et (iii) indiqués au § 5.2.2, à ceci près qu'il s'agit maintenant de tester le TFS (5.6), qui ne vaut qu'à la limite $\tau \rightarrow \infty$, et qui comporte un terme correctif en $O(1/\tau)$.

Comme pour notre test du TFT (5.6) (cf § 5.2.2), seule la puissance classique (5.10) intégrée entre t et $t + \tau$ dispose d'une statistique adéquate pour tester le TFS : c'est la seule quantité dont les distributions $P(p_\tau)$ ont suffisamment d'événements $p_\tau \geq 0$ pour une large gamme de valeurs de τ . Aussi nous ne considérerons plus que celle-ci dans ce qui suit, et nous la noterons comme précédemment $\frac{1}{\tau}W_\tau$.

La fig. 5.8(i) reporte les fonctions de distribution $P(p_\tau)$ obtenues dans le cas h) (cf table 5.1) : ces dernières sont gaussiennes. En outre, elles disposent de suffisamment d'événements $p_\tau \geq 0$ pour une large gamme de valeurs de τ : nous pouvons donc tenter un test du TFS.

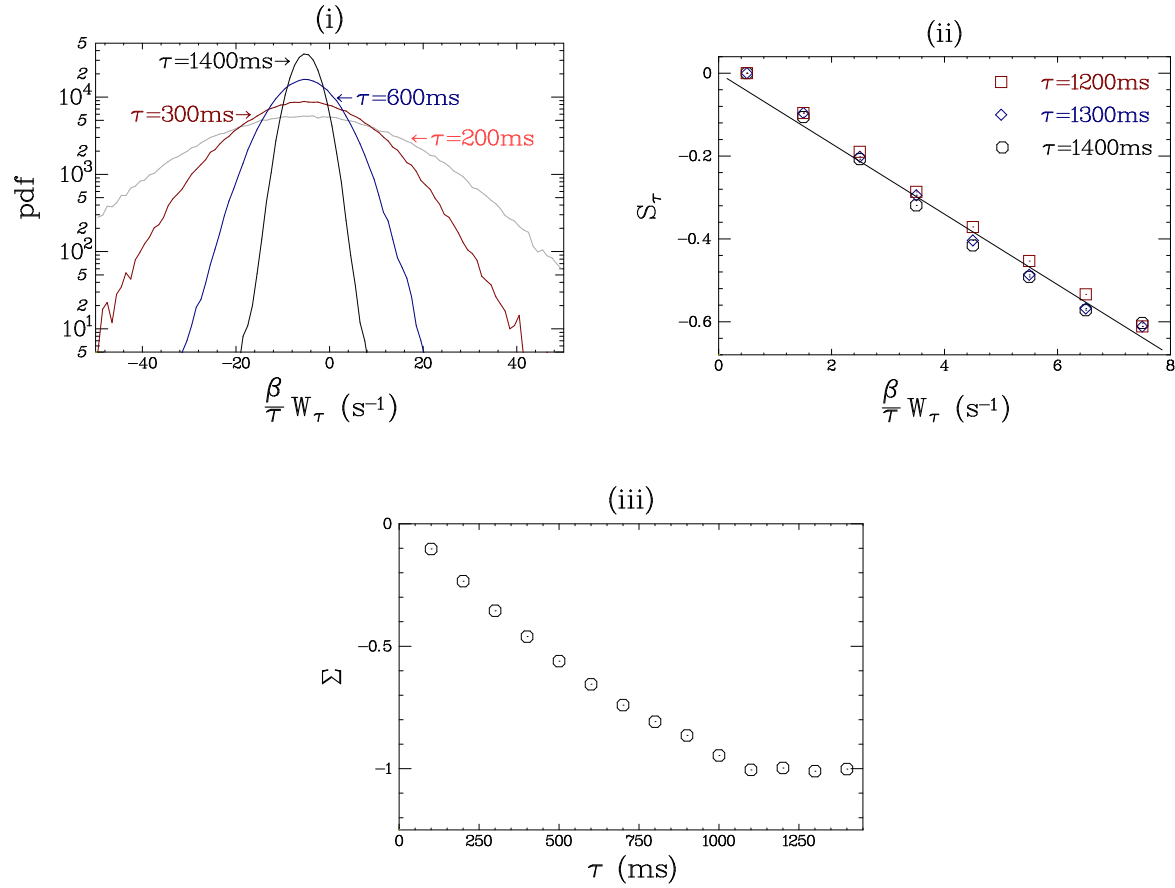


FIG. 5.8 – **Test du TFS : cas h**). Cette figure représente (i) les densités de probabilité de la puissance fournie à l'oscillateur $\frac{1}{\tau}W_\tau$, (ii) les fonctions de symétrie S_τ correspondantes, (iii) la convergence du nombre pur Σ en fonction de τ (les valeurs indiquées de τ sont telles que l'instant $\tau = 0$ correspond à $\tau = 2\tau_{\text{relax}}$).

Les fonctions de symétrie S_τ (5.12) correspondantes sont indiquées sur la fig. 5.8(ii) : nous obtenons une famille de droites passant par l'origine, dont les pentes sont identiques, en conformité avec la relation (5.13).

En effectuant un ajustement linéaire de chaque fonction de symétrie S_τ en fonction de $\frac{1}{\tau}W_\tau$, nous pouvons déterminer si $\Sigma = 1$ à la limite où $\tau \rightarrow \infty$, conformément au TFS (5.6). Signalons à nouveau que la relation (5.13) doit être remplacée par la relation (5.14) du paragraphe précédent.

Le résultat obtenu est indiqué sur la fig. 5.8(iii), qui met assez clairement en évidence la convergence de Σ vers la valeurs -1 dès $\tau \gtrsim 1000$ ms.

Insistons sur le fait qu'il n'existe pas à l'heure actuelle de calcul analytique qui corresponde à notre étude expérimentale : le régime de convergence de Σ aux faibles valeurs de τ [$\tau \lesssim 1000$ ms, sur la fig. 5.8(iii)], qui semble être linéaire en τ [cf fig. 5.8(iii)] ne peut être comparé à aucune expression analytique, et il n'est par ailleurs aucunement garanti que $\Sigma \rightarrow -1$ pour $\tau \rightarrow \infty$.

Résumons. Nous avons testé le TFS en examinant le cas h) défini par la table 5.1. Les résultat obtenus sont les suivants :

- (i) Seule la puissance classique $\frac{1}{\tau}W_{cl,\tau}$ (5.10) se prête à un test du TFS (5.2).
- (ii) Les fonctions de distribution $P(p_\tau)$ qui permettent de tester le TFS (5.6) sont gaussiennes.
- (iii) Le TFS (5.6) est vérifié pour une valeur de τ finie : Σ converge vers la valeur -1 dès $\tau \gtrsim 1000$ ms.

Il s'agit d'un résultat nouveau. Premièrement car il a été obtenu pour un système oscillant dont le terme inertiel $I\ddot{\theta}$ ne peut être négligé, c'est-à-dire pour un système dont la dynamique correspond à une dynamique de Langevin du deuxième ordre. Or il n'existe pas actuellement de preuve du TFS (5.6) dans ce cas. Deuxièmement car le TFS (5.6), même s'il n'en existe pas de preuve dans le cas d'une dynamique de Langevin du deuxième ordre, n'assure la convergence de Σ vers la valeur $\Sigma = -1$ qu'à la limite $\tau \rightarrow \infty$. Or nous observons une convergence à τ fini.

Afin d'analyser le régime de convergence de Σ vers la valeur $\Sigma = -1$, nous envisageons au § 5.3.3 une dynamique de Langevin du deuxième ordre, en nous appuyant sur le fait que les densités de probabilités $P(p_\tau)$ sont gaussiennes (les calculs sont détaillés dans l'Annexe H).

5.2.5 Limites d'applicabilité des théorèmes de fluctuation

Avant d'étudier une dynamique de Langevin du premier et du deuxième ordre afin d'analyser nos résultats expérimentaux, nous désirons mentionner un effet étonnant.

L'étude expérimentale des théorèmes de fluctuation que nous venons d'exposer nécessite de déterminer les bornes d'intégration de $p_\tau = \frac{1}{\tau}W_\tau = -\frac{1}{\tau} \int_t^{t+\tau} M\dot{\theta} dt'$ à partir des signaux θ et M . Autrement dit, il faut indiquer les signaux θ et M , comme l'indiquent les figs. 5.2 et 5.7 des §§ 5.2.2 et 5.2.4, afin de calculer la puissance p_τ ainsi que les densités de probabilité $P(p_\tau)$ correspondantes.

Nous allons montrer qu'une variation des conditions initiales de θ et M (i.e. des bornes de l'intervalle sur lequel p_τ est calculé), peut modifier drastiquement les densités de probabilités $P(p_\tau)$, ainsi que le régime de convergence de Σ , en fonction de τ , vers la valeur -1 .

La fig. 5.9 reporte quelques densités de probabilité $P(p_\tau)$ obtenues dans l'expérience h) (cf table 5.1), dans notre test du TFS, et met en évidence la sensibilité de la statistique de p_τ vis-à-vis des conditions initiales de θ et M .

La fig. (i) reporte deux densités de probabilité, obtenues en calculant p_τ à partir des points x_t représentés sur la fig. 5.10 (couleur rouge), et à partir des points y_t représentés sur la fig. 5.10 (couleur vert clair), correspondant à $\tau = 100$ ms (symboles $\circ$) et $\tau = 400$ ms (symboles $\diamond$).

La fig. (ii) reporte deux densités de probabilités, obtenues en calculant p_τ à partir des points x_t représentés sur la fig. 5.10 (couleur rouge), et à partir des points y_t représentés sur la fig. 5.10 (couleur vert clair), correspondant à $\tau = 1100$ ms (symboles $\circ$) et $\tau = 1600$ ms (symboles $\diamond$).

Clairement, les densités de probabilité calculées à partir des conditions initiales x_t et y_t , et correspondant aux mêmes valeurs de τ , sont toutes gaussiennes mais présentent de forts écarts au niveau de leurs variances.

La fig. (iii) indique la convergence de Σ en fonction de τ correspondante (condition initiale x_t : symboles $\circ$, condition initiale y_t : symboles $\diamond$). On peut observer que le régime de convergence de Σ , en fonction de τ , vers la valeur -1 est radicalement différent selon que l'on choisit les points x_t ou y_t comme conditions initiales pour le calcul de la puissance p_τ . Par ailleurs, on peut remarquer que Σ n'atteint pas la valeur asymptotique -1 si l'on choisit comme conditions initiales les points y_t : dans ce cas, les distributions $P(p_\tau)$ n'admettent plus d'événements $p_\tau \geq 0$ aux temps longs.

Puisque notre système expérimental est peu complexe et bien contrôlé, cet effet donne une idée de la difficulté de tester (ou d'appliquer) le TFS sur un système physique simple, et a fortiori sur des systèmes complexes. Plus précisément, nous sommes conduits à nous poser les questions suivantes :

- (i) Est-il réellement possible de déterminer avec certitude le régime de convergence de Σ expérimentalement ?
- (ii) Les travaux théoriques susceptibles de décrire le régime de convergence de Σ peuvent-ils s'appliquer en pratique, ne serait-ce qu'à un système bien contrôlé ?

Une argumentation simple basée sur une dynamique de Langevin du premier ordre permet d'analyser qualitativement cet effet. Considérons l'équation de Langevin

$$\eta \dot{x}_t + kx_t = F_0 (1 + \sin \omega t) + \zeta_t, \quad (5.17)$$

où x représente un degré de liberté porté hors d'équilibre par la force oscillante $F_0 (1 + \sin \omega t)$, et fluctuant au hasard sous l'effet de l'agitation thermique, que nous modélisons par une force aléatoire ζ (souvent assimilée à un bruit blanc gaussien tel que $\langle \zeta_t \rangle = 0$ et $\langle \zeta_t \zeta_{t'} \rangle = 2\eta k_B T \delta_{t,t'}$).

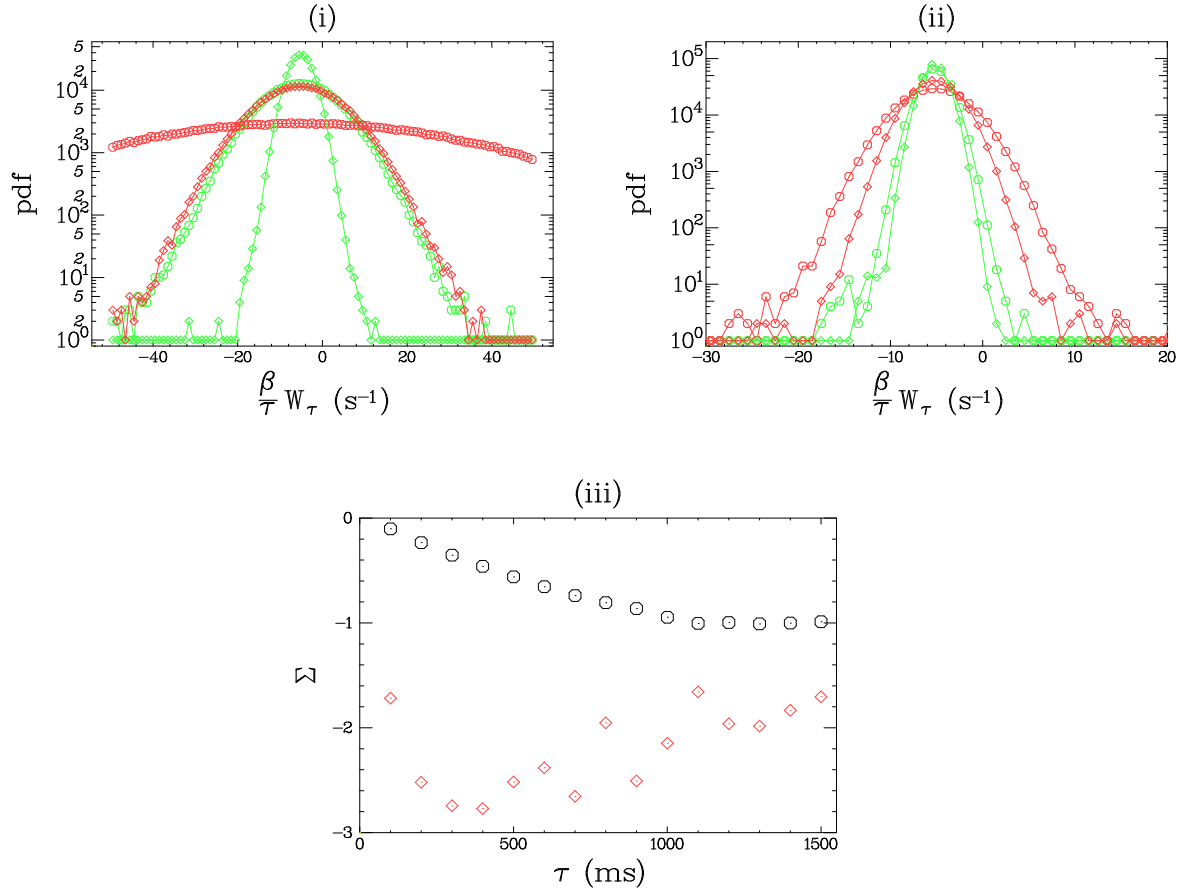


FIG. 5.9 – **Sensibilité de la statistique de p_τ .** Cette figure reporte quelques densités de probabilité $P(p_\tau)$ obtenues dans l'expérience h) (cf table 5.1), dans notre test du TFS, et met en évidence la sensibilité de la statistique de p_τ vis-à-vis des conditions initiales de θ et M . La fig. (i) reporte deux densités de probabilité, obtenues en calculant p_τ à partir des points x_t représentés sur la fig. 5.10 (couleur rouge), et à partir des points y_t représentés sur la fig. 5.10 (couleur vert clair), correspondant à $\tau = 100$ ms (symboles $\circ$) et $\tau = 400$ ms (symboles $\diamond$). La fig. (ii) reporte deux densités de probabilités, obtenues en calculant p_τ à partir des points x_t représentés sur la fig. 5.10 (couleur rouge), et à partir des points y_t représentés sur la fig. 5.10 (couleur vert clair), correspondant à $\tau = 1100$ ms (symboles $\circ$) et $\tau = 1600$ ms (symboles $\diamond$). La fig. (iii) indique la convergence de Σ en fonction de τ correspondante (condition initiale x_t : symboles $\circ$, condition initiale y_t : symboles $\diamond$).

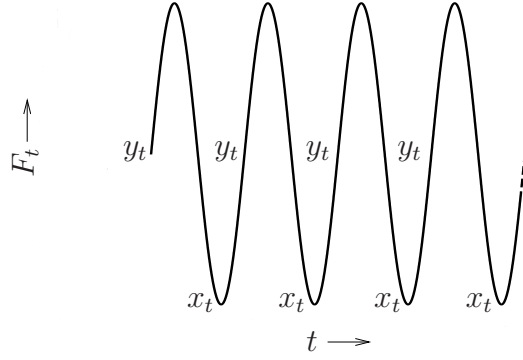


FIG. 5.10 – **Variation des conditions initiales pour le calcul de p_τ .** Cette figure représente schématiquement deux jeux de conditions initiales x_t et y_t pour le calcul de la puissance p_τ , avec en fond la force appliquée au système $F_t = F_0 (1 + \sin \omega t)$.

Pour étudier l'influence d'une translation du degré de liberté x sur la valeur moyenne et sur les fluctuations du travail (ou de la puissance) fourni au système, il suffit de remarquer que $y_t = x_t - \frac{F_0}{k}$ est solution de l'équation de Langevin

$$\eta \dot{y}_t + k y_t = F_0 \sin \omega t + \zeta_t, \quad (5.18)$$

et correspond au translaté de x_t , comme l'indique la fig. 5.10.

Afin de comparer les valeurs moyennes et les fluctuations des travaux fournis aux degrés de liberté x et y dans l'intervalle de temps $(0, \tau)$, nous calculons tout d'abord les travaux fournis à x et y pour $t \in (0, \tau)$. Ces derniers valent respectivement $W_\tau^x = -F_0 \int_0^\tau \dot{x}_t \sin \omega t dt - F_0 (x_\tau - x_0)$ et $W_\tau^y = -F_0 \int_0^\tau \dot{y}_t \sin \omega t dt$. Puisque $\dot{x}_t = \dot{y}_t$, nous avons

$$W_\tau^x = W_\tau^y - F_0 (x_\tau - x_0). \quad (5.19)$$

En moyenne $\langle x_\tau - x_0 \rangle = 0$, et l'on a $\langle W_\tau^x \rangle = \langle W_\tau^y \rangle$. Passons à l'examen des fluctuations des travaux W_τ^x et W_τ^y . Nous avons

$$\delta W_\tau^x = \delta W_\tau^y - F_0 (\delta x_\tau - \delta x_0), \quad (5.20)$$

où δx_t désigne la fluctuation de x_t (idem pour y_t ; naturellement, $\langle \delta W_\tau^x \rangle = \langle \delta W_\tau^y \rangle$). En élevant au carré cette expression et en prenant la moyenne, nous trouvons

$$\langle (\delta W_\tau^x)^2 \rangle = \langle (\delta W_\tau^y)^2 \rangle + F_0^2 \langle (\delta x_\tau - \delta x_0)^2 \rangle - 2F_0 \langle \delta W_\tau^y (\delta x_\tau - \delta x_0) \rangle. \quad (5.21)$$

Les arguments que nous désirons produire ici ne nous permettent d'analyser le comportement du dernier terme en fonction de τ . En revanche, la théorie du mouvement brownien développée par Einstein et Langevin permet d'analyser qualitativement le comportement du deuxième terme en fonction de τ , selon le régime du système (transitoire / stationnaire hors d'équilibre).

En effet $\langle (\delta x_\tau - \delta x_0)^2 \rangle \sim \langle (\delta x_\tau)^2 \rangle \sim \tau^2$ aux temps courts (régime transitoire hors d'équilibre), tandis que $\langle (\delta x_\tau - \delta x_0)^2 \rangle \sim \langle (\delta x_\tau)^2 \rangle \sim \tau$ aux temps longs (régime stationnaire hors d'équilibre) [Wan87, Lem02, Gil92, Gil93, Gil96, Nel67]. Par conséquent, la

variance du travail W_τ^x se comporte comme

$$\langle (\delta W_\tau^x)^2 \rangle \sim \begin{cases} \langle (\delta W_\tau^y)^2 \rangle + F_0^2 \tau^2 + \dots & \text{aux temps courts,} \\ \langle (\delta W_\tau^y)^2 \rangle + F_0^2 \tau + \dots & \text{aux temps longs.} \end{cases} \quad (5.22)$$

Quant à la variance de la puissance fournie à l'oscillateur $p_\tau = \frac{1}{\tau} W_\tau$, elle vaut

$$\langle (\delta p_\tau^x)^2 \rangle \sim \begin{cases} \langle (\delta p_\tau^y)^2 \rangle + F_0^2 + (\dots)/\tau^2 & \text{aux temps courts,} \\ \langle (\delta p_\tau^y)^2 \rangle + F_0^2/\tau + (\dots)/\tau^2 & \text{aux temps longs.} \end{cases} \quad (5.23)$$

Les résultats obtenus peuvent se résumer au point suivant¹⁶. Nos expériences et notre petit calcul semblent indiquer que les conditions initiales jouent un rôle de premier plan pour le régime de convergence de Σ , en fonction de τ , vers la valeur -1 ; c'est seulement à la limite $\tau \rightarrow \infty$ que les conditions initiales jouent un rôle secondaire pour le TFS.

5.3 Théorèmes de fluctuation et dynamique de Langevin dans le cas gaussien

Dans les paragraphes qui suivent, nous modélisons la dynamique de notre oscillateur mécanique amorti par une dynamique de Langevin du premier et du deuxième ordre

$$(I\ddot{\Theta}(t) + \eta\dot{\Theta}(t) + C\Theta(t) = M(t) + \zeta(t), \quad (5.24)$$

où le déplacement angulaire $\Theta(t)$ est porté hors d'équilibre par le moment de force $M(t)$, et fluctue au hasard sous l'effet de l'agitation thermique, que nous modélisons par une force aléatoire $\zeta(t)$, et que nous assimilons à un bruit blanc gaussien tel que

$$\langle \zeta(t) \rangle = 0 \quad \text{et} \quad \langle \zeta(t) \zeta(t') \rangle = 2\eta k_B T \delta(t - t'). \quad (5.25)$$

Nous négligeons la viscoélasticité de l'oscillateur, qui complique singulièrement les calculs; autrement dit, l'oscillateur est immergé dans un fluide dont la viscosité η domine totalement la viscoélasticité intrinsèque de l'oscillateur (dont le moment d'inertie et la constante de torsion sont notés I et C , respectivement).

Avant toute chose, rappelons que nous nous intéressons aux théorèmes de fluctuation stationnaire et transitoire, qui s'écrivent

$$\begin{aligned} [\text{TFS}] \quad & \ln \frac{P(p_\tau)}{P(-p_\tau)} = \Sigma \tau p_\tau (1 - \epsilon(\tau)) \sim \Sigma \tau p_\tau + O(1/\tau) \quad \text{pour } \tau \rightarrow \infty, \\ [\text{TFT}] \quad & \ln \frac{P(p_\tau)}{P(-p_\tau)} = \Sigma \tau p_\tau \quad \text{quel que soit } \tau. \end{aligned} \quad (5.26)$$

¹⁶Les observations faites ici ne valent que pour une dynamique de Langevin du premier ordre. Il doit toutefois être possible d'arriver aux mêmes observations qualitatives en considérant une dynamique de Langevin du deuxième ordre.

Rappelons aussi que les travaux de Gallavotti, Cohen et van Zon [GC95a, GC95b, GC98, vZC03b, vZC03a, vZCC04] assurent que, pour une dynamique de Langevin du premier ordre, $\Sigma = \frac{1}{k_B T}$ et $\epsilon(\tau) = O(1/\tau)$ pour $\tau \rightarrow \infty$ dans le cas du TFS, et donnent une expression de $\epsilon(\tau)$ dans le cas d'une force appliquée linéaire en t . En revanche, dans le cas du TFT, et toujours pour une dynamique de Langevin du premier ordre, $\Sigma = \frac{1}{k_B T}$ quel que soit τ .

Puisque la dynamique de notre oscillateur correspond à une dynamique de Langevin du deuxième ordre, nous proposons une méthode de calcul de Σ dans le cas du TFT, et de Σ et $\epsilon(\tau)$ dans le cas du TFS, dont le point de départ est l'équation de Langevin (5.24). Le but est de tenter une analyse théorique des résultats expérimentaux que nous avons exposé aux §§ 5.2.3 et 5.2.4 : il s'agit d'analyser le régime de convergence de Σ en fonction de τ dans le cas du TFS.

En outre, cette méthode de calcul doit permettre de retrouver, pour une dynamique de Langevin du premier ordre, les résultats de Cohen et van Zon concernant le TFT et le TFS.

Cette méthode de calcul s'appuie sur le fait que les densités de probabilité de la puissance fournie à l'oscillateur $p_\tau = \frac{1}{\tau} W_\tau = -\frac{1}{\tau} \int_t^{t+\tau} M(t') \dot{\theta}(t') dt'$ sont gaussiennes quel que soit τ . Ainsi

$$P(\pm W_\tau) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(W_\tau \mp \mu)^2}{2\sigma^2}\right), \quad (5.27)$$

où μ désigne la moyenne $E(W_\tau)$ du travail W_τ et σ^2 sa variance $\text{Var}(W_\tau)$.

En formant le rapport $\frac{P(W_\tau)}{P(-W_\tau)}$, nous obtenons d'après le TFT (5.26)¹⁷

$$\frac{P(W_\tau)}{P(-W_\tau)} = \frac{P(p_\tau)}{P(-p_\tau)} = e^{\frac{2\mu W_\tau}{\sigma^2}} = e^{\Sigma W_\tau} \quad \text{pour } \tau \text{ fini} \implies \Sigma = \frac{2\mu}{\sigma^2}, \quad (5.28)$$

tandis que d'après le TFS (5.26)

$$\frac{P(W_\tau)}{P(-W_\tau)} = e^{\frac{2\mu W_\tau}{\sigma^2}} = e^{\Sigma W_\tau [1-\epsilon(\tau)]} \implies \Sigma = \frac{2\mu}{\sigma^2(1-\epsilon(\tau))}. \quad (5.29)$$

Nous nous proposons donc de calculer la moyenne μ et la variance σ^2 du travail W_τ [défini par (5.9)] dans le cas du TFT et du TFS, ainsi que le terme correctif $\epsilon(\tau)$ dans le cas du TFS.

Comme nous l'avons mentionné au § 4.5 sur la base des observations expérimentales du § 4.4.3, les propriétés statistiques des fluctuations de $\Theta(t)$ ne sont pas affectées par le moment appliqué $M(t)$: en d'autres termes, les fluctuations de $\Theta(t)$ sont des fluctuations thermiques à l'équilibre. Par conséquent, nous pouvons exprimer le déplacement angulaire $\Theta(t)$ comme la somme d'un déplacement moyen $\bar{\theta}(t)$, donné par la solution de (5.33) calculée à $\zeta(t) = 0$, et d'un déplacement fluctuant $\delta\theta(t)$ satisfaisant le TFD :

$$\Theta(t) = \bar{\theta}(t) + \delta\theta(t). \quad (5.30)$$

¹⁷En vertu de la conservation de la probabilité $P(p_\tau) dp_\tau = P(W_\tau) dW_\tau \implies \frac{P(p_\tau)}{P(-p_\tau)} = \frac{P(W_\tau)}{P(-W_\tau)}$.

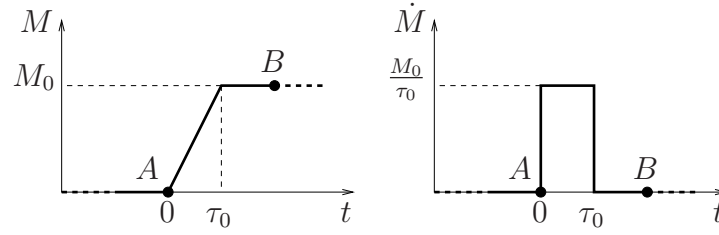


FIG. 5.11 – **Motif $M(t)$ du moment appliquée.** (cf fig. 5.2 pour la définition des états A et B .)

De même que l'on peut exprimer l'angle Θ comme la somme d'une quantité moyenne $\bar{\theta}$ et d'une quantité fluctuante $\delta\theta$, nous pouvons exprimer le travail W_τ fourni au système dans l'intervalle de temps $(0, \tau)$ comme la somme d'un travail moyen $\bar{W}_\tau$ et d'un travail fluctuant δW_τ . En effet

$$W_\tau = - \int_0^\tau M(t) \dot{\Theta}(t) dt = - \int_0^\tau M(t) \left(\dot{\bar{\theta}}(t) + \delta\dot{\theta}(t) \right) dt \equiv \bar{W}_\tau + \delta W_\tau. \quad (5.31)$$

5.3.1 Dynamique de Langevin du 1^{er} ordre : cas du moment en forme de rampes et plateaux

Nous commençons par examiner le cas du moment appliqué périodique en forme de rampes et plateaux, qui correspond aux expériences que nous avons exposées au § 5.2.2, et dont le motif¹⁸ $M(t)$ est composé d'une rampe linéaire en t et d'un plateau (cf fig. 5.11) :

$$M(t) = \begin{cases} \frac{M_0}{\tau_0} t & \text{pour } t \in (0, \tau_0), \\ M_0 & \text{pour } t > \tau_0, \end{cases} \quad (5.32)$$

que l'on peut simplement caractériser par son amplitude maximale M_0 et son temps de montée τ_0 (et sa vitesse de variation $\dot{M} \propto \tau_0^{-1}$).

En outre, nous commençons par étudier le cas du régime de forte friction, où l'on néglige simplement le terme inertiel $I\ddot{\Theta}(t)$ dans (5.24), de sorte que l'équation du mouvement du déplacement angulaire $\Theta(t)$ s'écrit

$$\dot{\Theta}(t) + \tau_1^{-1} \Theta(t) = \eta^{-1} [M(t) + \zeta(t)], \quad \text{où } \tau_1 = \frac{\eta}{C}. \quad (5.33)$$

¹⁸Nous notons ici et dans ce qui suit $M(t)$ le motif du moment appliqué, et non le moment appliqué lui-même.

Calcul pour $\tau < \tau_0$

Puisque le TFT (5.26) est vérifié quel que soit $\tau \in (\tau_{\min}, \tau_{\max})$ où $\tau_{\min} < \tau_0$ [cf point conclusif (ii) du § 5.2.2], nous considérons tout d'abord le cas $\tau < \tau_0$, pour lequel¹⁹

$$\begin{aligned}\overline{W}_\tau^{\leq} &= -\frac{M_0}{\tau_0} \left(\tau \bar{\theta}(\tau) - \int_0^\tau \bar{\theta}(t) dt \right), \\ \delta W_\tau^{\leq} &= -\frac{M_0}{\tau_0} \left(\tau \delta\theta(\tau) - \int_0^\tau \delta\theta(t) dt \right).\end{aligned}\tag{5.34}$$

Calcul de la moyenne

La moyenne du travail W_τ est déterminée par la solution moyenne $\bar{\theta}_<(t)$, solution de (5.33) calculée à $\zeta(t) = 0$ pour $t < \tau_0$. En choisissant pour condition initiale $\bar{\theta}_<(0) = 0$, nous avons

$$\bar{\theta}_<(t) = \frac{M_0}{C\tau_0} \left(\tau_1 e^{-t/\tau_1} + t - \tau_1 \right),\tag{5.35}$$

de sorte que la moyenne du travail W_τ vaut

$$\mu_< = \overline{W}_\tau^{\leq} = -\frac{M_0^2}{C\tau_0^2} \left(\tau_1(\tau + \tau_1) e^{-\tau/\tau_1} + \frac{1}{2}\tau^2 - \tau_1^2 \right).\tag{5.36}$$

Calcul de la variance

Comme nous allons le voir, la variance du travail W_τ est déterminée par la fonction d'autocorrélation de la fluctuation $\delta\theta$. En élevant au carré la fluctuation $\delta W_\tau^{\leq}$ et en prenant la moyenne sur l'ensemble de ses réalisations, nous trouvons une variance du travail W_τ qui vaut

$$\sigma_<^2 = \langle (\delta W_\tau^{\leq})^2 \rangle = \frac{M_0^2}{\tau_0^2} \left[\tau^2 \langle \delta\theta^2(\tau) \rangle + \left\langle \left(\int_0^\tau \delta\theta(t) dt \right)^2 \right\rangle - 2\tau \int_0^\tau \langle \delta\theta(\tau) \delta\theta(t) \rangle dt \right].\tag{5.37}$$

Les termes entre crochets peuvent s'exprimer en fonction de la fonction d'autocorrélation de la fluctuation $\delta\theta$

$$\Gamma_{\delta\theta}(t, t') = \langle \delta\theta(t') \delta\theta(t) \rangle = \langle \delta\theta(0) \delta\theta(t - t') \rangle = \Gamma_{\delta\theta}(t - t') = \frac{k_B T}{C} e^{-|t-t'|/\tau_1},\tag{5.38}$$

qui est uniquement fonction de $t - t'$ puisque $\delta\theta$ est une fluctuation d'équilibre (cf plus haut), a fortiori stationnaire au deuxième ordre. En remarquant que

$$\left\langle \left(\int_0^\tau \delta\theta(t) dt \right)^2 \right\rangle = \int_0^\tau dt \int_0^\tau dt' \Gamma_{\delta\theta}(t - t'),\tag{5.39}$$

¹⁹Nous notons $\overline{W}_\tau^{\leq}$ et $\delta W_\tau^{\leq}$ la moyenne et la fluctuation du travail W_τ calculées pour $\tau < \tau_0$. De même, nous notons plus loin $\overline{W}_\tau^{\geq}$ et $\delta W_\tau^{\geq}$ la moyenne et la fluctuation du travail W_τ calculées pour $\tau > \tau_0$.

nous trouvons une variance du travail W_τ qui vaut

$$\sigma_{<}^2 = \langle (\delta W_\tau^{<})^2 \rangle = \frac{M_0^2}{\tau_0^2} \left(\tau^2 \Gamma_{\delta\theta}(0) - 2\tau \int_0^\tau \Gamma_{\delta\theta}(t - \tau) dt + \int_0^\tau dt \int_0^\tau dt' \Gamma_{\delta\theta}(t - t') \right). \quad (5.40)$$

Un calcul simple conduit finalement au résultat suivant :

$$\sigma_{<}^2 = \langle (\delta W_\tau^{<})^2 \rangle = -2k_B T \mu_{<}, \quad (5.41)$$

où $\mu_{<}$ est donnée par la relation (5.36).

Calcul pour $\tau > \tau_0$

Calcul de la moyenne

La moyenne du travail W_τ est déterminée par la solution moyenne $\bar{\theta}_>(t)$, solution de (5.33) calculée à $\zeta(t) = 0$ et pour $t < \tau_0$. En raccordant $\bar{\theta}_>(t)$ avec la solution $\bar{\theta}_<(t)$ (5.35) obtenue précédemment pour $t < \tau_0$ [i.e. $\bar{\theta}_>(\tau_0) = \bar{\theta}_<(\tau_0)$], nous obtenons

$$\bar{\theta}_>(t) = \frac{M_0}{C\tau_0} \left(\tau_0 + \tau_1 (1 - e^{\tau_0/\tau_1}) e^{-t/\tau_1} \right), \quad (5.42)$$

de sorte que la moyenne du travail W_τ vaut

$$\mu_{>} = \bar{W}_\tau^{>} = \bar{W}_{\tau_0}^{<} - M_0 [\bar{\theta}_>]_{\tau_0}^\tau = \bar{W}_{\tau_0}^{<} - \frac{M_0^2 \tau_1}{C\tau_0} (1 - e^{\tau_0/\tau_1}) (e^{-\tau/\tau_1} - e^{-\tau_0/\tau_1}). \quad (5.43)$$

Calcul de la variance

La variance du travail W_τ est à nouveau déterminée par la fonction d'autocorrélation $\Gamma_{\delta\theta}$ (5.38) de la fluctuation $\delta\theta$. Un petit calcul permet d'exprimer la fluctuation du travail $\delta W_\tau^{>}$ en fonction de la fluctuation $\delta W_{\tau_0}^{<}$ (5.34) calculée précédemment pour $\tau < \tau_0$:

$$\delta W_\tau^{>} = \delta W_{\tau_0}^{<} - M_0 [\delta\theta]_{\tau_0}^\tau. \quad (5.44)$$

En élevant au carré la fluctuation $\delta W_\tau^{>}$ et en prenant la moyenne sur l'ensemble de ses réalisations, nous trouvons une variance du travail W_τ qui vaut

$$\sigma_{>}^2 = \langle (\delta W_\tau^{>})^2 \rangle = \langle (\delta W_{\tau_0}^{<})^2 \rangle + M_0^2 \left\langle \left([\delta\theta]_{\tau_0}^\tau \right)^2 \right\rangle - 2M_0 \left\langle \delta W_{\tau_0}^{<} [\delta\theta]_{\tau_0}^\tau \right\rangle. \quad (5.45)$$

Nous connaissons le premier terme qui est donné par (5.41) [où $\mu_{<}$ est donnée par (5.36)]. Quant aux deux autres termes, ils s'expriment simplement en fonction de la fonction d'autocorrélation $\Gamma_{\delta\theta}$ (5.38) de la fluctuation $\delta\theta$ de la manière suivante :

$$\begin{aligned} \left\langle \left([\delta\theta]_{\tau_0}^\tau \right)^2 \right\rangle &= 2 \left(\Gamma_{\delta\theta}(0) - \Gamma_{\delta\theta}(\tau - \tau_0) \right), \\ \left\langle \delta W_{\tau_0}^{<} [\delta\theta]_{\tau_0}^\tau \right\rangle &= -\frac{M_0}{\tau_0} \left[\tau_0 \left(\Gamma_{\delta\theta}(\tau - \tau_0) - \Gamma_{\delta\theta}(0) \right) + \right. \\ &\quad \left. - \int_0^{\tau_0} \Gamma_{\delta\theta}(t - \tau) dt + \int_0^{\tau_0} \Gamma_{\delta\theta}(t - \tau_0) dt \right]. \end{aligned} \quad (5.46)$$

Un calcul simple conduit finalement au résultat suivant :

$$\begin{aligned}\sigma_{>}^2 &= \langle (\delta W_{\tau}^{>})^2 \rangle = \langle (\delta W_{\tau_0}^{<})^2 \rangle - 2k_B T \frac{M_0^2 \tau_1}{C \tau_0} (e^{\tau_0/\tau_1} - 1) (e^{-\tau/\tau_1} - e^{-\tau_0/\tau_1}) \\ &= -2k_B T \mu_{>},\end{aligned}\quad (5.47)$$

d'après la relation (5.41).

Théorème de fluctuation transitoire

Afin de déterminer la valeur de Σ , nous formons le rapport $\frac{2\mu}{\sigma^2}$ [cf relation (5.28)]. Puisque $\langle (\delta W_{\tau})^2 \rangle = -2k_B T \overline{W}_{\tau}$, d'après les relations (5.41) et (5.47), nous obtenons

$$\Sigma = -\frac{1}{k_B T} \quad \text{quel que soit } \tau. \quad (5.48)$$

Nous retrouvons donc une valeur de Σ qui correspond précisément aux résultat de Cohen et van Zon [vZC03b, vZC03a, vZCC04], et qui est par ailleurs proche de celles que nous avons observées expérimentalement au § 5.2.2.

Théorème de fluctuation stationnaire

Afin de déterminer la valeur de Σ lorsque l'oscillateur évolue hors d'équilibre dans son régime stationnaire, nous calculons la solution stationnaire moyenne $\bar{\theta}_{<}(t)$ de (5.33). Pour cela, il suffit de poser $\tau \rightarrow \infty$ dans le résultat (5.35) ; nous trouvons

$$\bar{\theta}_{<}(t) = \frac{M_0}{C \tau_0} (t - \tau_1) \quad \text{pour } t < \tau_0. \quad (5.49)$$

La moyenne du travail W_{τ} se calcule à nouveau d'après (5.34), et vaut

$$\mu_{<} = \overline{W}_{\tau}^{<} = -\frac{M_0^2}{2C \tau_0^2} \tau^2. \quad (5.50)$$

La variance du travail W_{τ} , quant à elle, est toujours donnée par (5.41) où $\mu_{<}$ est donnée par (5.36). En formant le rapport $\frac{2\mu_{<}}{\sigma_{<}^2}$ [cf relation (5.29)], nous obtenons ainsi

$$\Sigma = -\frac{1}{k_B T (1 - \epsilon(\tau))}, \quad \text{avec} \quad \epsilon(\tau) = 2 \frac{\tau_1^2 - \tau_1(\tau + \tau_1) e^{-\tau/\tau_1}}{\tau^2}. \quad (5.51)$$

Ce résultat correspond précisément à la relation (15) obtenue par van Zon et Cohen dans la référence [vZCC04].

5.3.2 Dynamique de Langevin du 2^{ème} ordre : cas du moment en forme de rampes et plateaux

Les résultats obtenus dans les paragraphes précédents correspondent précisément aux résultats principaux de Cohen et van Zon [vZC03b, vZC03a, vZCC04] : notre méthode de calcul semble donc correcte.

Puisque la dynamique de notre oscillateur mécanique amorti correspond à une dynamique de Langevin du deuxième ordre, nous examinons maintenant le régime de faible friction, qui correspond à l'équation de Langevin du deuxième ordre (5.24), en reprenant les notations du § 4.5 [cf (4.60) et (4.61)].

Calcul pour $\tau < \tau_0$

Calcul de la moyenne

La moyenne du travail W_τ est déterminée par la solution moyenne $\bar{\theta}_<(t)$, solution de (??) calculée à $\zeta(t) = 0$ et pour $t < \tau_0$. En choisissant pour condition initiale $\bar{\theta}_<(0) = \dot{\bar{\theta}}_<(0) = 0$, nous avons

$$\bar{\theta}_<(t) = \frac{M_0}{C\alpha\tau_0} \left(\sin(\alpha t + 2\varphi) e^{-\gamma t} + \alpha t - \sin 2\varphi \right). \quad (5.52)$$

La moyenne du travail W_τ se calcule comme précédemment [cf relation (5.34)] :

$$\begin{aligned} \mu_< = \overline{W}_\tau^< &= -\frac{M_0^2}{C\alpha^2\tau_0^2} \left(\alpha\tau \sin(\alpha\tau + 2\varphi) e^{-\gamma\tau} + \sin\varphi \sin(\alpha\tau + 3\varphi) e^{-\gamma\tau} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{\alpha^2}{2}\tau^2 - \sin\varphi \sin 3\varphi \right). \end{aligned} \quad (5.53)$$

Calcul de la variance

La variance du travail W_τ est à nouveau déterminée par la fonction d'autocorrélation de la fluctuation $\delta\theta$, qui vaut cette fois-ci

$$\Gamma_{\delta\theta}(t) = \frac{k_B T}{C \sin \varphi} \sin(\alpha|t| + \varphi) e^{-\gamma|t|}. \quad (5.54)$$

En élevant au carré la fluctuation $\delta W_\tau^<$ [qui se calcule comme précédemment, cf relation (5.34)] et en prenant la moyenne sur l'ensemble de ses réalisations, nous trouvons une variance du travail W_τ qui vaut [cf relation (5.40)]

$$\sigma_<^2 = \langle (\delta W_\tau^<)^2 \rangle = -2k_B T \mu_<, \quad (5.55)$$

où $\mu_<$ est donnée par (5.53).

Calcul pour $\tau > \tau_0$

Calcul de la moyenne

La moyenne du travail W_τ est déterminée par la solution moyenne $\bar{\theta}_>(t)$, solution de (??) calculée à $\zeta(t) = 0$ et pour $t > \tau_0$. En raccordant $\bar{\theta}_>(t)$ avec la solution $\bar{\theta}_<(t)$ (5.52) obtenue précédemment pour $t < \tau_0$ [i.e. $\bar{\theta}_>(\tau_0) = \bar{\theta}_<(\tau_0)$ et $\dot{\bar{\theta}}_>(\tau_0) = \dot{\bar{\theta}}_<(\tau_0)$], nous obtenons

$$\bar{\theta}_>(t) = \frac{M_0}{C\alpha\tau_0} \left(\sin(\alpha t + 2\varphi) e^{-\gamma t} - \sin(\alpha[t - \tau_0] + 2\varphi) e^{-\gamma(t-\tau_0)} + \alpha\tau_0 \right), \quad (5.56)$$

de sorte que la moyenne du travail W_τ vaut

$$\mu_> = \overline{W}_\tau^> = \overline{W}_\tau^< - M_0 [\bar{\theta}_>]_{\tau_0}^\tau. \quad (5.57)$$

Calcul de la variance

La variance du travail W_τ est à nouveau déterminée par la fonction d'autocorrélation $\Gamma_{\delta\theta}$ (5.54) de la fluctuation $\delta\theta$. A nouveau, on peut exprimer la fluctuation du travail $\delta W_\tau^>$ en fonction de la fluctuation $\delta W_\tau^<$ calculée précédemment pour $\tau < \tau_0$, comme l'indique la relation (5.44). En élevant au carré la fluctuation $\delta W_\tau^>$ et en prenant la moyenne sur l'ensemble de ses réalisations, nous trouvons une variance du travail W_τ qui s'exprime d'après les relations (5.45) et (5.46). Un calcul simple conduit finalement au résultat suivant :

$$\sigma_>^2 = \langle (\delta W_\tau^>)^2 \rangle = \langle (\delta W_\tau^<)^2 \rangle - 2k_B T [\bar{\theta}_>]_{\tau_0}^\tau, \quad (5.58)$$

où $[\bar{\theta}_>]_{\tau_0}^\tau$ est donné par (5.57).

Puisque $\langle (\delta W_\tau^<)^2 \rangle = -2k_B T \overline{W}_\tau^<$ [cf relation (5.55), où $\overline{W}_\tau^<$ est donnée par la relation (5.53)], nous obtenons finalement

$$\sigma_>^2 = -2k_B T \mu_>. \quad (5.59)$$

Théorème de fluctuation transitoire

Afin de déterminer la valeur de Σ , nous formons le rapport $\frac{2\mu}{\sigma^2}$ [cf relation (5.28)]. Puisque $\langle (\delta W_\tau)^2 \rangle = -2k_B T \overline{W}_\tau$, d'après les relations (5.55) et (5.59), nous obtenons

$$\Sigma = -\frac{1}{k_B T} \quad \text{quel que soit } \tau. \quad (5.60)$$

Nous retrouvons donc une valeur de Σ qui correspond précisément aux résultats de Cohen et van Zon [vZC03b, vZC03a, vZCC04], et qui est par ailleurs proche de celles que nous avons observées expérimentalement au § 5.2.2.

Toutefois, le résultat obtenu diffère de celui de Cohen et van Zon : en effet, ce dernier a été obtenu pour une dynamique de Langevin du deuxième ordre, tandis que Cohen et van Zon considèrent une dynamique de Langevin du premier ordre.

Théorème de fluctuation stationnaire

Afin de déterminer la valeur de Σ lorsque l'oscillateur évolue hors d'équilibre dans son régime stationnaire, nous calculons la solution stationnaire moyenne $\bar{\theta}_<(t)$ de (5.33). Pour cela, il suffit de poser $\tau \rightarrow \infty$ dans (5.52) ; nous trouvons

$$\bar{\theta}_<(t) = \frac{M_0}{C\alpha\tau_0}(\alpha t - \sin 2\varphi) \quad \text{pour } t < \tau_0. \quad (5.61)$$

La moyenne du travail W_τ se calcule à nouveau d'après (5.34), et vaut

$$\mu_< = \overline{W}_\tau^< = -\frac{M_0^2}{2C\tau_0^2}\tau^2. \quad (5.62)$$

La variance du travail W_τ , quant à elle, est toujours donnée par (5.55) [où $\mu_<$ est donnée par (5.53)]. En formant le rapport $\frac{2\mu_<}{\sigma_<^2}$ [cf la relation (5.29)], nous obtenons ainsi

$$\Sigma = -\frac{1}{k_B T(1 - \epsilon(\tau))}, \quad \text{avec} \quad (5.63)$$

$$\epsilon(\tau) = 2 \frac{\sin \varphi \sin 3\varphi - \alpha\tau \sin(\alpha\tau + 2\varphi) e^{-\gamma\tau} - \sin \varphi \sin(\alpha\tau + 3\varphi) e^{-\gamma\tau}}{(\alpha\tau)^2}.$$

Comme nous l'avons montré au § 5.2.3, cette expression de Σ en fonction de τ décrit relativement bien les valeurs expérimentales de Σ que nous avons mesurées (la comparaison théorie / expérience est réalisée dans ce même paragraphe).

5.3.3 Dynamique de Langevin du 2^{ème} ordre : cas du moment sinusoïdal

Nous concluons notre étude des théorèmes de fluctuation (5.26) en examinant le cas des transformations correspondant à un moment appliqué oscillant

$$M(t) = M_0 \sin \omega t, \quad (5.64)$$

où ω désigne la fréquence (angulaire) excitatrice de $M(t)$ et $2\pi/\omega$ sa période.

Cette fois-ci, nous examinons le TFS (5.26) : nous considérons donc des temps τ tels que

$$\tau = 2n\pi/\omega \quad \text{où } n \in \mathbb{N}. \quad (5.65)$$

En outre, nous utilisons les notations suivantes (voir l'Annexe H pour le détail du calcul) :

$$\begin{aligned}\theta_0 e^{i\Phi} &= \frac{M_0}{I(\alpha^2 + \gamma^2 - \omega^2 + 2i\gamma\omega)}, \\ \varrho e^{i\Psi} &= \gamma^2 + \omega^2 - \alpha^2 + 2i\gamma\alpha,\end{aligned}\tag{5.66}$$

où α, γ (et φ , qui apparaîtra par la suite) sont définies par les relations (4.60) et (4.61) du § 4.5 (ces notations sont reprises dans l'Annexe H).

Calcul de la moyenne

Dans ce cas, on peut montrer (cf Annexe H) que la moyenne du travail W_τ vaut

$$\mu = \overline{W}_\tau = \frac{1}{2} M_0 \theta_0 \omega \tau \sin \Phi.\tag{5.67}$$

Calcul de la variance

Quant à la variance σ^2 du travail W_τ , on peut montrer qu'elle vaut (cf Annexe H)

$$\begin{aligned}\sigma^2 = \langle (\delta W_\tau)^2 \rangle &= k_B T \frac{M_0^2}{C} \frac{\sqrt{\alpha^2 + \gamma^2}}{\varrho \sin \varphi} \tau \left(\sin \Psi + \frac{2\omega_0}{\varrho \tau} \left[\sin(\alpha\tau + 2\Psi - \varphi) e^{-\gamma\tau} + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \sin(2\Psi - \varphi) \right] \right).\end{aligned}\tag{5.68}$$

Théorème de fluctuation stationnaire

En formant le rapport $\frac{2\mu}{\sigma^2}$ [cf relation (5.28)], nous obtenons une valeur de Σ qui vaut

$$\begin{aligned}\Sigma &= -\frac{1}{k_B T (1 - \epsilon(\tau))} \quad \text{pour } \tau \rightarrow \infty, \quad \text{avec} \\ \epsilon(\tau) &= \frac{2}{\tau \omega_0 \sin 2\varphi} \left(\sin(2\Psi - \varphi) - \sin(\alpha\tau + 2\Psi - \varphi) e^{-\gamma\tau} \right).\end{aligned}\tag{5.69}$$

Cette expression se simplifie dans le cas résonnant, où nous avons

$$\epsilon(\tau) \simeq \frac{1}{\omega_0 \cos(\varphi) \tau} = \frac{1}{\gamma \tau} \quad \text{pour } \omega \simeq \omega_0,\tag{5.70}$$

et dans le cas où la fréquence excitatrice du moment appliqué est petite devant α , où nous avons

$$\epsilon(\tau) \simeq \frac{4\gamma^2 - \omega_0^2}{\gamma \omega_0^2 \tau} \quad \text{pour } \omega \ll \alpha = \sqrt{\omega_0^2 - \gamma^2}.\tag{5.71}$$

Concluons en signalant qu'il est possible d'obtenir une expression de $\epsilon(\tau)$ dans le cas d'un moment de force oscillant de la forme $M(t) = \frac{M_0}{2} (1 - \cos \omega t)$. Dans ce cas, il est possible de montrer que le travail $W_\tau = - \int_t^{t+\tau} M(t') \dot{\theta}(t') dt'$ fourni à l'oscillateur dans l'intervalle de temps $(t, t + \tau)$ est tel que

$$\langle (\delta W_\tau)^2 \rangle = -2k_B T \overline{W}_\tau \left(1 + C_1 \tau^{-1} + C_2 \tau^{-1} e^{-\gamma \tau} \right), \quad (5.72)$$

pour des temps τ multiples de la période du forçage.

Les constantes C_1 et C_2 dépendent (entre autres) de l'instant de départ de l'intégration (via $\cos \omega t$). Les expressions de C_1 et C_2 sont un peu lourdes, et nous ne les reproduisons pas ici, d'autant qu'elles n'apportent pas d'éléments de comparaison pertinents pour les mesures exposées au § 5.2.4).

5.4 Résumé des résultats obtenus

Dans ce cinquième et dernier chapitre, nous avons étudié expérimentalement puis théoriquement les fluctuations de la puissance fournie (ainsi que de la chaleur dissipée par) à de petits oscillateurs mécaniques dissipatifs portés hors d'équilibre, dans un régime stationnaire ou transitoire, afin d'étudier expérimentalement les récents théorèmes de fluctuation dûs à Gallavotti, Cohen et van Zon.

L'originalité de nos mesures tient au fait que la dynamique de notre oscillateur mécanique amorti correspond à une dynamique de Langevin du deuxième ordre, pour laquelle il n'existe pas de bases théoriques sûres des relations de Gallavotti-Cohen et de Cohen-van Zon.

Dans nos expériences, seule la puissance classique fournie à l'oscillateur dispose d'une statistique adéquate pour tester ces théorèmes de fluctuation. En outre, ses densités de probabilité sont toujours gaussiennes, que le système évolue hors d'équilibre dans un régime transitoire ou stationnaire.

Les expériences que nous avons réalisées mettent clairement en évidence la validité du théorème de fluctuation transitoire. En outre, elles indiquent que plusieurs problèmes restent ouverts en ce qui concerne le théorème de fluctuation stationnaire, dont nous proposons par ailleurs une étude expérimentale inédite, en envisageant un type de stationnarité tout à fait différent.

Enfin, afin de tenter une analyse théorique de nos mesures, nous avons modélisé la dynamique de notre oscillateur mécanique par une dynamique de Langevin du premier et du deuxième ordre, en nous appuyant sur nos observations expérimentales, qui peuvent se résumer aux points suivants : les densités de probabilité de la puissance classique sont gaussiennes, et les fluctuations de l'oscillateur sont des fluctuations d'équilibre, quelle que soit la transformation envisagée.

Nous retrouvons ainsi les résultats de Cohen et van Zon, dans le cas d'une dynamique de Langevin du premier ordre, et obtenons des expressions analytiques que nous pouvons comparer aux expériences réalisées, dans le cas d'une dynamique de Langevin du deuxième ordre.

Toutefois, l'accord expérience / théorie n'est pas tout à fait convaincant dans le cas du théorème de fluctuation stationnaire ; nous avons tenté d'en expliquer les causes

probables en mentionnant les effets d'échantillonnage du dispositif d'acquisition, ainsi qu'au moyen d'arguments théorique de nature qualitative.

D'une façon générale, les résultats présentés appellent de nouvelles expériences, ainsi qu'un traitement numérique et analytique plus poussé.

Conclusions et perspectives

Ce travail présente une étude expérimentale au niveau fondamental des *fluctuations du travail et de la chaleur dans des systèmes mécaniques hors d'équilibre*, en vue de valider les approches théoriques récentes sur le sujet dues à Jarzynski, Crooks, Gallavotti, Cohen, van Zon et leurs collaborateurs.

Depuis les travaux de Clausius et Boltzmann à la fin du dix-neuvième siècle, il s'agit d'un sujet abondamment étudié, tant par intérêt scientifique qu'industriel. Pourtant, les innombrables études qui lui sont consacrées depuis plusieurs années (plus d'un siècle en réalité !) n'offrent à ce jour aucune méthode satisfaisante pour évaluer l'énergie libre et la chaleur d'un système porté hors d'équilibre.

Les récents travaux de Jarzynski, Crooks, Gallavotti, Cohen, van Zon et leurs collaborateurs offrent de nouvelles perspectives pour l'évaluation de la variation de l'énergie libre et de la chaleur d'un système porté hors d'équilibre.

Dans un premier chapitre, nous avons introduit ces nouveaux concepts et motivé la nécessité de réaliser des expériences afin de tester ces nouveaux résultats, en insistant sur la pertinence d'une étude expérimentale.

Dans un second chapitre, nous avons détaillé le principe ainsi que la réalisation du dispositif de mesure : un interféromètre différentiel inspiré de la technique de Nomarski, permettant de mesurer les déplacements thermiques sub-nanométriques de petits oscillateurs mécaniques dissipatifs.

Confrontés au problème du bruit environnemental, nous avons détaillé le principe, la réalisation ainsi que la mise en application d'une technique de réduction du bruit s'inspirant du filtrage de Wiener, afin de nous affranchir du bruit environnemental transmis aux systèmes étudiés, et de rendre la mesure de leurs fluctuations thermiques à l'équilibre possible.

Les principaux résultats des chapitres 2 et 3 montrent que nous sommes effectivement capables de mesurer les fluctuations thermiques de petits oscillateurs mécaniques à l'équilibre, que ces derniers soient immergés ou non dans un fluide visqueux, et de vérifier le théorème fluctuation-dissipation avec une erreur inférieure à 5%.

L'erreur en question est essentiellement due à la calibration de la force appliquée au système. Pour déterminer cette dernière, il est nécessaire de connaître avec une grande précision la masse (ou le moment d'inertie) de l'oscillateur. Or, la réalisation des petits oscillateurs mécaniques est trop "artisanale" pour qu'on puisse espérer calibrer la force appliquée à ces derniers avec une erreur inférieure à 5%. Notamment, la masse (ou

l'inertie) des oscillateurs est dominée par la masse (ou l'inertie) du miroir en flexion (ou en torsion) ; il en résulte que la distribution massique de l'oscillateur est faiblement inhomogène, du fait du dispositif de forçage solidaire du miroir. Ces inhomogénéités jouent un rôle non négligeable au niveau de la sensibilité de nos mesures, et rendent la calibration de la force appliquée à l'oscillateur délicate.

Une fabrication en série des oscillateurs, avec un design compact, une symétrie parfaite et des distributions massiques bien contrôlées peut être envisagée afin de résoudre ce problème. Une telle démarche permettrait du même coup de résoudre le problème du collage de l'oscillateur, qui est à l'origine d'autres problèmes (outre la calibration de la force appliquée au système), notamment de durabilité et de stabilité des oscillateurs. Ce point semble d'autant plus important si l'on désire étudier la dynamique hors d'équilibre de systèmes vieillissants.

Un autre aspect de la question concerne la technique de réduction du bruit. Celle-ci gagnerait en performance si l'on alimentait l'interféromètre qui permet de mesurer le bruit transmis au système avec un laser qui se caractérise par les mêmes performances de stabilité que le laser He-Ne Melles Griot que nous avons utilisé pour mesurer les fluctuations thermiques des oscillateurs mécaniques.

En outre, poursuivre un effort de recherche au niveau de l'isolation du dispositif expérimental semble indispensable si l'on désire étudier la dynamique hors d'équilibre de systèmes vieillissants. En effet, l'étude expérimentale des modes de relaxation à basses (voire très basses) fréquences d'un système vieillissant nécessite une excellente isolation du dispositif expérimental à très basse fréquence. Combinée à une amélioration de la technique de réduction du bruit, une amélioration des dispositifs d'isolation "classiques" du montage doit permettre une telle étude, et ouvrir de nouvelles perspectives de recherche, qui ne peuvent actuellement être envisagées ni numériquement, ni théoriquement.

Dans un quatrième chapitre, nous avons étudié expérimentalement puis théoriquement les fluctuations du travail de petits oscillateurs mécaniques dissipatifs portés hors d'équilibre, entre deux états d'équilibre, afin d'évaluer la variation d'énergie libre du système d'après les résultats de Jarzynski et Crooks. Nous avons comparé cette dernière à un estimateur classique, en réalisant plusieurs expériences afin de sonder les différents régimes du système expérimental : transformation réversibles, faiblement irréversibles puis irréversibles.

Notre étude expérimentale des relations de Jarzynski et Crooks a permis de trancher partiellement le débat récemment amorcé par Cohen et ses collaborateurs : quelle que soient les transformations envisagées dans nos expériences, les résultats de Jarzynski et Crooks sont vérifiés avec une excellente précision, aux erreurs de mesure près (voir plus haut : calibration de la force, etc.). En outre, les distributions du travail sont toujours gaussiennes, quelle que soit la nature de la transformation envisagée.

Par ailleurs, nous avons mis en évidence la supériorité du théorème de fluctuation de Crooks, qui permet d'identifier le point de croisement des densités de probabilité directe et renversée du travail avec la variation d'énergie du système, et proposé une méthode alternative pour déterminer la variation d'énergie libre du système, en tirant profit du point de croisement des densités de probabilité directe et renversée du travail

classique, lorsque ces dernières sont gaussiennes.

Enfin, nous avons analysé nos résultats expérimentaux à partir d'une dynamique de Langevin du premier et du deuxième ordre, en nous appuyant sur nos observations expérimentales, qui peuvent se résumer aux points suivants : les densités de probabilité du travail sont gaussiennes, et les fluctuations de l'oscillateur sont des fluctuations d'équilibre, quelle que soit la transformation envisagée.

Nous avons ainsi montré que l'égalité de Jarzynski est toujours vérifiée lorsque le travail a une distribution gaussienne, quelles que soient l'amplitude et la vitesse de variation de la force appliquée.

Toutefois, on pourrait penser que le test expérimental que nous avons réalisé est limité à une classe de systèmes extrêmement restreinte. Notamment, la première question qui vient à l'esprit est "que se passe-t-il pour des distributions du travail non gaussiennes"? Nous n'apportons pas de réponse à cette question, et le débat reste ouvert.

Dans notre cas, la seule alternative consiste manifestement à forcer l'oscillateur de façon non linéaire. Or réaliser une non linéarité à ce niveau de sensibilité est une tâche extrêmement compliquée, que je ne suis pas parvenu à accomplir. Il serait toutefois intéressant de tester les relations de Jarzynski et Crooks dans un tel cas, au moyen d'un couplage électrostatique ou en exploitant l'effet Casimir.

Quant à l'alternative qui consisterait à forcer l'oscillateur à très grande amplitude, nous avons montré expérimentalement, et au moyen d'arguments théoriques de nature qualitative, qu'elle conduit, pour peu que les distributions du travail soient gaussiennes, à l'impossibilité pure et simple de déterminer le point de croisement de ces dernières, et donc de tester les relations de Jarzynski et Crooks.

Dans un cinquième et dernier chapitre, nous avons étudié expérimentalement puis théoriquement les fluctuations de la puissance fournie (ainsi que de la chaleur dissipée par) à de petits oscillateurs mécaniques dissipatifs portés hors d'équilibre, dans un régime stationnaire ou transitoire, afin d'étudier expérimentalement les récents théorèmes de fluctuation dûs à Gallavotti, Cohen et van Zon.

L'originalité de nos mesures tient au fait que la dynamique de notre oscillateur mécanique amorti correspond à une dynamique de Langevin du deuxième ordre, pour laquelle il n'existe pas de bases théoriques sûres des relations de Gallavotti-Cohen et de Cohen-van Zon.

Dans nos expériences, seule la puissance classique fournie à l'oscillateur dispose d'une statistique adéquate pour tester ces théorèmes de fluctuation. En outre, ses densités de probabilité sont toujours gaussiennes, que le système évolue hors d'équilibre dans un régime transitoire ou stationnaire.

Les expériences que nous avons réalisées mettent clairement en évidence la validité du théorème de fluctuation transitoire. En outre, elles indiquent que plusieurs problèmes restent ouverts en ce qui concerne le théorème de fluctuation stationnaire, dont nous proposons par ailleurs une étude expérimentale inédite, en envisageant un type de stationnarité tout à fait différent.

Enfin, afin de tenter une analyse théorique de nos mesures, nous avons modélisé

la dynamique de notre oscillateur mécanique par une dynamique de Langevin du premier et du deuxième ordre, en nous appuyant sur nos observations expérimentales, qui peuvent se résumer aux points suivants : les densités de probabilité de la puissance classique sont gaussiennes, et les fluctuations de l'oscillateur sont des fluctuations d'équilibre, quelle que soit la transformation envisagée.

Nous retrouvons ainsi les résultats de Cohen et van Zon, dans le cas d'une dynamique de Langevin du premier ordre, et obtenons des expressions analytiques que nous pouvons comparer aux expériences réalisées, dans le cas d'une dynamique de Langevin du deuxième ordre.

Toutefois, l'accord expérience / théorie n'est pas tout à fait convaincant dans le cas du théorème de fluctuation stationnaire ; nous avons tenté d'en expliquer les causes probables en mentionnant les effets d'échantillonnage du dispositif d'acquisition, ainsi qu'au moyen d'arguments théorique de nature qualitative.

D'une façon générale, les résultats présentés appellent de nouvelles expériences, ainsi qu'un traitement numérique et analytique plus poussé.

Annexe A

Courants de Foucaults et épaisseur de peau

Considérons un conducteur semi-infini dans la direction $z > 0$, de conductivité électrique σ et perméabilité magnétique μ homogènes, comme l'indique la fig. A. Dans le cas où un champ magnétique homogène $H_x(t) = H_0 \cos \omega t$ est appliqué dans la direction x au niveau de la surface $z = 0$ du matériau, on peut montrer qu'en régime quasi-stationnaire les champs magnétique et électrique à l'intérieur du matériau valent respectivement [Jac98, LL84, PP62]

$$H_x(z, t) = H_0 e^{-z/\delta} \cos(z/\delta - \omega t) \quad (\text{A.1})$$

$$E_y(z, t) = H_0 \frac{\mu \omega \delta}{\sqrt{2}} e^{-z/\delta} \cos(z/\delta - \omega t + 3\pi/4), \quad (\text{A.2})$$

où δ désigne l'“épaisseur de peau”, définie par

$$\delta = \sqrt{\frac{2}{\mu \sigma \omega}}. \quad (\text{A.3})$$

L'épaisseur de peau δ contrôle les variations spatiales des champs magnétique et électrique à l'intérieur du matériau dans la direction z : ces derniers sont essentiellement localisés dans la région $z < O(\delta)$, dans le rapport

$$E_y/c\mu H_x = O(\omega \delta/c) \ll 1. \quad (\text{A.4})$$

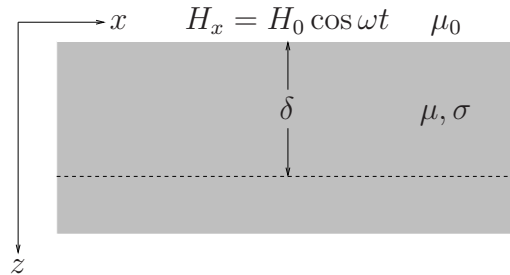


FIG. A.1 – Application d'un champ magnétique homogène $H_x(t) = H_0 \cos \omega t$ à la surface $z = 0$ d'un matériau magnétique conducteur semi-infini. Les champs induits dans le matériau sont essentiellement localisés dans la région $z < O(\delta)$.

Le champ induit dans le matériau est donc essentiellement magnétique. Le champ électrique, quant à lui, a pour effet de dissiper de l'énergie dans le conducteur. En effet, la densité de courant associée à la petite composante du champ électrique vaut d'après la loi d'Ohm

$$J_y = \sigma E_y = \frac{\sqrt{2}}{\delta} H_0 e^{-z/\delta} \cos(z/\delta - \omega t + 3\pi/4), \quad (\text{A.5})$$

de sorte que la puissance résistive dissipée en moyenne dans le conducteur vaut

$$P_{\text{résistive}} = \langle \mathbf{J} \cdot \mathbf{E} \rangle = \frac{1}{2} \mu \omega H_0^2 e^{-2z/\delta}. \quad (\text{A.6})$$

C'est une fonction qui croît linéairement avec la perméabilité magnétique du matériau et la fréquence excitatrice du champ, quadratiquement avec l'amplitude du champ magnétique, et décroît exponentiellement avec la distance z sur une distance de l'ordre de $O(\delta)$, δ étant elle-même fonction de la fréquence excitatrice du champ ainsi que de la conductivité électrique et de la perméabilité magnétique du matériau [cf (A.3)].

Par conséquent, si l'on tient à maximiser les pertes dans le matériau, il faut que ce dernier soit un excellent conducteur (i.e. σ et μ les plus élevées possibles) et que le champ excitateur soit de forte amplitude et de fréquence la plus basse possible. Ce mécanisme est, par exemple, à la base du fonctionnement des fours à induction (généralement réalisés en acier) et des fours à micro-ondes.

Un autre aspect de la question est l'écrantage de champs électromagnétiques extérieurs au moyen du conducteur considéré : dans ce cas, c'est l'épaisseur de peau δ qu'il convient de minimiser. Ce mécanisme est, par exemple, à la base de la réalisation des cages de Faraday [Ets02]. Cependant, même avec d'excellents conducteurs (tels que σ et μ soient les plus élevées possibles), c'est une tâche difficile à réaliser si la fréquence (ou le spectre de fréquences) du champ excitateur est basse¹. Fixons les idées : sous les hypothèses posées, pour de l'eau de mer $\delta \simeq 240/\sqrt{\nu}$, soit 759 m à 0.1 Hz, tandis que pour du cuivre à température ambiante² $\delta = 6.52 \times 10^{-2}/\sqrt{\nu}$, soit 20.6 cm à 0.1 Hz.

¹Cela dépend évidemment du contexte envisagé. Un matériau couramment utilisé dans le blindage magnétique est le μ -métal, alliage doux à haute teneur en nickel ($\text{Ni}_{77}\text{Fe}_{14}\text{Cu}_5\text{Mo}_4$) de perméabilité magnétique $\mu = (6-24) \times 10^4 \mu_0$ [Goo].

² $\sigma_{\text{Cu}}^{-1} = 1.68 \times 10^{-8} \Omega \text{ m}$.

Annexe B

Moments et cumulants associés à une variable aléatoire

Soit X une variable aléatoire de densité de probabilité P_X . On appelle fonction caractéristique de X (ou fonction génératrice des moments de X), et on note φ_X , la transformée de Fourier de P_X

$$\varphi_X(k) = E(e^{ikX}) = \int e^{ikx} P_X(x) dx = \widehat{P}_X(k). \quad (\text{B.1})$$

Si $\varphi_X(k)$ admet un développement en série entière au voisinage de $k = 0$

$$\varphi_X(k) = \varphi_X(0) + k \varphi'_X(0) + \frac{k^2}{2!} \varphi''_X(0) + \cdots + \frac{k^n}{n!} \varphi_X^{(n)}(0) + \cdots \quad (\text{B.2})$$

alors

$$\varphi_X^{(n)}(0) = i^n E(X^n) \quad \text{et} \quad \varphi_X(k) = \sum_0^\infty \frac{(ik)^n}{n!} E(X^n), \quad (\text{B.3})$$

avec $\varphi_X(0) = 1$. On retrouve donc les moments d'ordre n de X , $M_n = E(X^n) = \int x^n P_X(x) dx$, en prenant la dérivée $n^{\text{ième}}$ de $\varphi_X(k)$ évaluée en $k = 0$ ¹.

On appelle fonction génératrice des cumulants de X , et on note $\psi_X(k)$, le logarithme népérien de φ_X . A nouveau, si $\psi_X(k)$ admet un développement en série entière au voisinage de $k = 0$, on a

$$\psi_X(k) = \ln \varphi_X(k) = \sum_1^\infty \frac{(ik)^n}{n!} C_n \quad \text{avec} \quad \psi_X^{(n)}(0) = i^n C_n, \quad (\text{B.4})$$

où les coefficients C_n sont les cumulants d'ordre n de X .

¹Pour une variable aléatoire X (i) distribuée uniformément sur $[-a, a]$: $\varphi_X(k) = \frac{\sin ak}{ak}$, (ii) normale $N(0, 1)$: $\varphi_X(k) = e^{-k^2/2}$, (iii) normale $N(\mu, \sigma^2)$: $\varphi_X(k) = e^{i\mu k - \sigma^2 k^2/2}$, (iv) exponentielle (λ) : $\varphi_X(k) = \frac{\lambda}{\lambda - ik}$, (v) gamma (α, β) : $\varphi_X(k) = \frac{\beta^\alpha}{(\beta - ik)^\alpha}$ (cf [JP03, BL67, BLF53, Pap91], par exemple).

Par exemple, les six premiers cumulants de X s'écrivent

$$\begin{aligned}
C_1 &= M_1, \\
C_2 &= M_2 - M_1^2, \\
C_3 &= M_3 - 3M_2M_1 + 2M_1^3, \\
C_4 &= M_4 - 4M_3M_1 - 3M_2^2 + 12M_2M_1^2 - 6M_1^4, \\
C_5 &= M_5 - 5M_4M_1 - 10M_3M_2 + 20M_3M_1^2 + 30M_2^2M_1 - 60M_2M_1^3 + 24M_1^5, \\
C_6 &= M_6 - 6M_5M_1 - 15M_4M_2 + 30M_4M_1^2 - 10M_3^2 + 120M_3M_2M_1 \\
&\quad - 120M_3M_1^3 + 30M_2^3 - 270M_2^2M_1^2 + 360M_2M_1^4 - 120M_1^6.
\end{aligned} \tag{B.5}$$

Noter que dans le cas particulier d'une distribution P_X gaussienne, seuls les deux premiers cumulants C_1 et C_2 sont non nuls.

Les moments et cumulants d'ordres élevés servent à décrire le comportement des événements rares d'une distribution de probabilité. L'utilisation des cumulants est intéressante lorsqu'on ajoute des variables aléatoires indépendantes. En effet, si X et Y sont deux variables aléatoires indépendantes et $Z = X + Y$, alors la fonction génératrice des moments de Z s'écrit

$$\varphi_Z(k) = E(e^{ikZ}) = E(e^{ik[X+Y]}) = E(e^{ikX}) E(e^{ikY}) = \varphi_X(k) \varphi_Y(k). \tag{B.6}$$

L'expression des moments de Z en fonction de ceux de X et Y n'est donc pas simple. En revanche, nous avons

$$\psi_Z(k) = \psi_X(k) + \psi_Y(k), \tag{B.7}$$

de sorte que le cumulant d'ordre n de Z est la somme des cumulants d'ordre n de X et Y .

Annexe C

Théorie thermodynamique des perturbations : cas quantique

A la place de (4.1) on doit écrire une expression analogue pour l'hamiltonien

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}. \quad (\text{C.1})$$

Selon la théorie quantique des perturbations [LL75, Mes95, Mer98], les niveaux d'énergie du système perturbé sont donnés, aux corrections de deuxième approximation près, par l'expression

$$E_n = E_n^0 + V_{nn} + \sum_{k \neq n} \frac{|V_{nk}|^2}{E_n^0 - E_k^0} + \dots \quad (\text{C.2})$$

où E_n^0 sont les niveaux d'énergie non perturbés (par hypothèse non dégénérés, de fonction d'onde φ_n^0) et $V_{nk} = \langle \varphi_n^0 | V | \varphi_k^0 \rangle$. L'expression (C.2) doit être portée dans la formule

$$Z = e^{-\beta F} = \sum e^{-\beta E_n}, \quad (\text{C.3})$$

puis développée comme on l'a fait dans le cas classique. Un calcul simple conduit au résultat suivant :

$$F = F_0 + \sum V_{nn} w_n + \sum_{k \neq n} \frac{|V_{nk}|^2 w_n}{E_n^0 - E_k^0} - \frac{\beta}{2} \sum (V_{nn})^2 w_n + \frac{\beta}{2} \left(\sum V_{nn} w_n \right)^2 + \dots \quad (\text{C.4})$$

où $w_n = e^{\beta(F_0 - E_n^0)}$ est la distribution de Gibbs non perturbée.

L'élément de matrice diagonal V_{nn} représente la valeur moyenne de l'énergie de perturbation V dans un état quantique n . De ce fait, la somme

$$\sum V_{nn} w_n = \langle V \rangle_0 \quad (\text{C.5})$$

représente la moyenne totale de V prise sur l'état quantique du corps et sur la distribution statistique (non perturbée) suivant les divers états quantiques. Cette valeur détermine la correction de première approximation à l'énergie libre F_0 . Ce résultat coïncide formellement avec le résultat classique (4.6).

Réécrivons la formule (C.4) sous la forme suivante

$$F = F_0 + \langle V \rangle_0 - \frac{1}{2} \sum_{k \neq n} \frac{|V_{nk}|^2 (w_k - w_n)}{E_n^0 - E_k^0} - \frac{\beta}{2} \langle (V_{nn} - \langle V \rangle_0)^2 \rangle_0 + \dots \quad (\text{C.6})$$

Dans cette expression, tous les termes du second ordre sont négatifs (puisque $w_k - w_n$ est du même signe que $E_n^0 - E_k^0$) ; par conséquent, la correction de deuxième approximation à l'énergie libre est négative dans le cas quantique, comme dans le cas classique.

Comme dans le cas précédent, cette méthode n'est valable que si l'énergie de perturbation (rapportée à une particule) est petite devant $k_B T$. Or pour que la théorie quantique des perturbations [qui conduit à l'expression (C.2) pour les niveaux d'énergie E_n] soit valable, il faut que les éléments de matrice de la perturbation soient petits devant les différences des niveaux d'énergie correspondants ; on peut dire que l'énergie de perturbation doit être petite devant les différences des niveaux d'énergie entre lesquels peuvent se produire des transitions quantiques¹.

Ces deux conditions ne coïncident pas, puisque la température n'a aucun rapport avec les niveaux d'énergie du corps. Il peut arriver que l'énergie de perturbation soit petite devant $k_B T$, mais ne le soit pas devant les différences significatives entre les niveaux d'énergie. Dans ce cas, le résultat (C.6) reste valable pour le calcul des grandeurs thermodynamiques, tandis que la formule (C.2) ne l'est pas pour le calcul des niveaux d'énergie. Cela signifie que les limites de convergence du développement (C.6) peuvent être plus larges que celles de (C.2). (On connaît naturellement des cas contraires à basse température.)

La formule (C.6) se simplifie notablement lorsque aussi bien l'énergie de perturbation que les différences entre les niveaux d'énergie sont petites par rapport à $k_B T$. En développant la différence $w_k - w_n$ figurant dans (C.6) suivant les puissances de $\beta(E_n^0 - E_k^0)$, on obtient alors

$$F = F_0 + \langle V \rangle_0 - \frac{\beta}{2} \left(\sum_{k \neq n} \langle |V_{nk}|^2 \rangle_0 + \langle (V_{nn} - \langle V \rangle_0)^2 \rangle_0 \right) + \dots \quad (\text{C.7})$$

Or, selon la règle de multiplication des matrices² $\sum_{k \neq n} |V_{nk}|^2 + V_{nn}^2 = \sum_k |V_{nk}|^2 = (V^2)_{nn}$, de sorte que

$$F = F_0 + \langle V \rangle_0 - \frac{\beta}{2} \langle (V - \langle V \rangle_0)^2 \rangle_0 + \dots \quad (\text{C.8})$$

On a donc obtenu une expression qui coïncide formellement avec la formule classique (4.6). Ce développement de l'énergie libre peut manifestement être étendu, comme dans le cas classique, à tous les ordres de la perturbation V , de façon à obtenir une expression similaire à (4.3) et (4.4). Par exemple, l'ordre suivant du développement (C.8) s'obtient en portant la correction d'ordre trois

$$E_n^{(3)} = \sum_{k, m \neq n} \frac{V_{nm} V_{mk} V_{kn}}{(E_0^m - E_0^n)(E_0^k - E_0^n)} - V_{nn} \sum_{m \neq n} \frac{|V_{nm}|^2}{(E_0^m - E_0^n)^2}$$

¹Ce sont en général des transitions qui n'affectent les états que d'un petit nombre de particules du corps.

² V est auto-adjoint : $V_{nk} = V_{kn}^*$.

dans l'expression (C.2) des niveaux d'énergie perturbés du corps. Un calcul (laborieux) permet alors d'obtenir

$$F = F_0 + \langle V \rangle_0 - \frac{\beta}{2} \langle (V - \langle V \rangle_0)^2 \rangle_0 + \frac{\beta^2}{3!} (\langle V^3 \rangle_0 - 3 \langle V^2 \rangle_0 \langle V \rangle_0 + 2 \langle V \rangle_0^3) + \dots$$

Annexe D

Travail thermodynamique : exemple de la pression

L'énergie E du corps considérée comme grandeur thermodynamique possède la propriété d'additivité : l'énergie du corps est égale à la somme des énergies de ses parties constitutives (macroscopiques)¹. L'entropie, qui est une autre grandeur fondamentale de la thermodynamique, jouit de la même propriété.

L'additivité de l'énergie et de l'entropie conduit à un résultat important. Lorsqu'un corps est en équilibre thermique, on peut affirmer que pour une énergie donnée, son entropie (ou pour une entropie donnée, son énergie) dépend du volume du corps et ne dépend pas de sa forme². Tout changement de forme d'un corps peut être considéré comme une permutation de ses différentes parties ; l'énergie et l'entropie étant des grandeurs additives, elles n'en sont pas affectées. On suppose naturellement que le corps n'est pas soumis à un champ de forces extérieur lors de sa déformation, de sorte que les déplacements des différentes parties du corps ne s'accompagnent pas d'une variation de leurs énergies.

Par conséquent, l'état macroscopique d'un corps immobile se trouvant dans un état d'équilibre ne dépend que de deux grandeurs : le volume et l'énergie, par exemple. Toutes les autres grandeurs thermodynamiques peuvent être exprimées en fonction de ces deux grandeurs³.

Calculons la force qu'exerce un corps sur la surface qui le délimite. Selon la mécanique, la force appliquée à un élément de surface $d\mathbf{S}$ est égale à

$$\mathbf{F} = -\frac{\partial E(p, q; \mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}}, \quad (\text{D.1})$$

¹Dans la mesure où l'on néglige l'énergie d'interaction de ces parties ; on ne peut le faire lorsqu'on étudie des phénomènes qui sont liés à l'existence de surfaces de séparation entre les différentes parties du corps.

²Ces propositions s'appliquent en fait aux liquides et aux gaz, mais ne s'appliquent pas aux solides. Pour changer la forme d'un corps solide (pour le déformer) il faut dépenser un certain travail, ce qui implique que son énergie varie. Cela tient à ce qu'à l'état déformé, un solide ne se trouve pas en équilibre thermodynamique complet (le temps de relaxation nécessaire pour arriver à l'équilibre complet est tellement grand qu'à de nombreux points de vue un corps déformé se comporte comme s'il était à l'équilibre).

³Il est évident que l'existence d'une dépendance mutuelle des différentes grandeurs thermodynamiques permet de choisir pour variables indépendantes n'importe quel couple de grandeurs.

où $E(p, q; \mathbf{r})$ est l'énergie du corps exprimée en fonction des coordonnées et des impulsions des particules ainsi que du rayon vecteur de l'élément de surface considéré; ce dernier joue ici le rôle de paramètre extérieur. En faisant la moyenne sur cette égalité, on obtient le résultat suivant :

$$\bar{\mathbf{F}} = -\frac{\overline{\partial E(p, q; \mathbf{r})}}{\partial \mathbf{r}} = -\left(\frac{\partial E}{\partial \mathbf{r}}\right)_S = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}}, \quad (\text{D.2})$$

où V désigne le volume du corps considéré. Comme une variation de volume est égale à $d\mathbf{S} \cdot d\mathbf{r}$, $d\mathbf{S}$ étant un élément de surface, $\frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}} = d\mathbf{S}$ et par suite

$$\bar{\mathbf{F}} = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S d\mathbf{S}. \quad (\text{D.3})$$

Cette formule montre que la force moyenne s'exerçant sur un élément de surface est orientée suivant la normale à cet élément, et que sa valeur est proportionnelle à l'aire de cet élément de surface (loi de Pascal). La valeur absolue de la force s'exerçant par unité de surface définit la pression

$$P = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S. \quad (\text{D.4})$$

Annexe E

Dynamique de Langevin, relations de Jarzynski et Crooks

Dans cet appendice, que je dois intégralement à Krzysztof Gawędzki (résultat non publié [Gaw05]), nous donnons une preuve claire et (relativement) simple des résultats de Jarzynski et Crooks dans le cadre d’une dynamique de Langevin.

Nous montrons que ces deux résultats, celui de Crooks impliquant celui de Jarzynski, sont la conséquence d’un théorème plus général de fluctuation détaillé. Cet appendice se justifie par le fait que la littérature relevant de la question est soit peu claire (démonstrations peu convaincantes, hypothèses peu claires¹), soit trop compliquée (relevant de la physique mathématique). En outre, en quelques pages, dont la compréhension est relativement aisée², nous démontrons les résultats de Jarzynski et Crooks, qui sont établis tout au long d’une bonne quinzaine de publications [Jar97a, Jar97b, Cro98, Jar98, Kur98, Cro99, MJ99, JM99, Jar99, Mae99, Cro00, Jar00, Kur01, Jar02, Muk03, JW04, CM04, Jar04].

E.1 Dynamique de Langevin

Considérons un corps à n degrés de libertés $q = (q^1, \dots, q^n)$, de moments conjugués $p = (p_1, \dots, p_n)$, et dont le hamiltonien $H_t(x) = H_t(q, p)$ peut éventuellement dépendre explicitement du temps ; ce sera notamment le cas si une force variable dans le temps est appliquée au corps considéré, de façon à le mettre dans un état de mouvement macroscopique, par exemple. Nous considérons que ce dernier est en contact avec un thermostat de température T (nous notons $\beta = \frac{1}{k_B T}$), et nous modélisons l’évolution temporelle de ses degrés de liberté $x = (q, p)$ par la dynamique de Langevin³

$$\frac{dx^i}{dt} = -\Gamma^{ij} \partial_j H_t + \Pi^{ij} \partial_j H_t + \zeta^i, \quad (\text{E.1})$$

¹Cette opinion n’engage que moi.

²Techniquement, il suffit de connaître les équations de Hamilton, la distribution de Gibbs ainsi que l’exponentielle ordonnée.

³Nous adoptons la convention de sommation d’Einstein : un indice répété deux fois est implicitement sommé.

où $\zeta(t)$ est un bruit blanc, défini par sa fonction d'autocorrélation

$$\mathbb{E} [\zeta^i(t) \zeta^j(t')] = 2\beta^{-1} \Gamma^{ij} \delta(t - t').$$

Ici et plus loin nous notons $\partial_i = \frac{\partial}{\partial x^i}$, où les indices $i, j = 1, \dots, 2n$, sauf mention explicite du contraire. La matrice Γ , de dimensions $2n \times 2n$, représente les coefficients de viscosité des forces de frottement visqueux s'exerçant sur les particules constituant le corps tandis que la matrice Π , de dimensions $2n \times 2n$, assure la structure hamiltonienne de (E.1) (i.e. $\dot{q}^i = \frac{\partial H_t}{\partial p_i}$ et $\dot{p}_i = -\frac{\partial H_t}{\partial q^i}$). En écrivant séparément les coordonnées q des particules constituant le corps ainsi que leurs moments p , nous avons

$$\Gamma = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \gamma \end{pmatrix}, \quad \Pi = \begin{pmatrix} 0 & I \\ -I & 0 \end{pmatrix}, \quad H_t = \frac{1}{2} p \cdot m^{-1} p + V_t(q),$$

où les matrices γ et m^{-1} , de dimensions $n \times n$, réelles et définies positives, représentent respectivement les coefficients de viscosité γ_{ij} des forces de frottement visqueux s'exerçant sur les particules constituant le corps ainsi que les masses m_{ij} de ces dernières ($i, j = 1, \dots, n$; I désigne la matrice identité $n \times n$). L'équation de Langevin (E.1) est donc une écriture compacte des équations de Hamilton

$$\frac{dq^i}{dt} = (m^{-1})^{ij} p_j, \quad \frac{dp_i}{dt} = -\gamma_{ik} (m^{-1})^{kj} p_j - \partial_i V_t(q) + \zeta_i, \quad (\text{E.2})$$

où le bruit blanc $\zeta(t)$ est défini par sa fonction d'autocorrélation

$$\mathbb{E} [\zeta_i(t) \zeta_j(t')] = 2\beta^{-1} \gamma_{ij} \delta(t - t'),$$

avec $i, j, k = 1, \dots, n$.

Ceci étant, une fois la condition initiale $x_0 = \xi$ fixée, l'équation de Langevin (E.1) définit un processus de Markov x_t pour $t \geq 0$. Nous notons $\mathbb{E}_\xi$ l'espérance mathématique (conditionnelle) relative à la donnée de cette condition initiale, et nous définissons les probabilités de transition de l'observable $f(x_t)$ de l'état initial ξ vers les états finals η par

$$\mathbb{E}_\xi [f(x_t)] = \int P_t(\xi, \eta) f(\eta) d\eta \stackrel{\text{def}}{=} (P_t f)(\xi),$$

où les probabilités de transition $P_t(\xi, \eta) d\eta$ sont normalisées de telle sorte que $\int P_t(\xi, \eta) d\eta = 1$ et définissent de manière implicite l'"opérateur d'évolution" P_t .

On peut déterminer ce dernier en remarquant que l'équation de Langevin (E.1) implique que

$$\frac{d}{dt} \mathbb{E}_\xi [f(x_t)] = \mathbb{E}_\xi (L_t f)(x_t),$$

où L_t est le générateur⁴ de l'équation (E.1)

$$L_t = \beta^{-1} (\partial_i - \beta \partial_i H_t) \Gamma^{ij} \partial_j - (\partial_i H_t) \Pi^{ij} \partial_j,$$

⁴Le calcul du générateur L_t , défini par $\partial_t \langle f(x) \rangle = \langle (L_t f)(x) \rangle$, est technique et requiert le choix d'une convention (Itô, Stratonovich, anti-Itô, etc.) pour le calcul des intégrales stochastiques de la forme $\int_0^t \zeta^i(s) \partial_i f(x_s) ds$. Nous choisissons la convention d'Itô, pour laquelle $\int_0^t \zeta^i(s) \partial_i f(x_s) ds = \lim \sum \int_{t_n}^{t_{n+1}} \zeta^i(s) \partial_i f(x_{t_n}) ds$, où $0 = t_0 < t_1 < \dots < t_n = t$ (cf Appendice A de [FGV01]). Signalons enfin, afin de faciliter la lecture des calculs qui suivent, que s'il existe une mesure invariante $P(x) dx$ telle que $\langle f(x) \rangle = \int f(x) P(x) dx$, alors on doit avoir $\partial_t \langle f(x) \rangle = \int (L_t f)(x) P(x) dx = \int f(x) (L_t^\dagger P)(x) dx = 0$, c'est-à-dire $L_t^\dagger P(x) = 0$ ($L_t^\dagger$ est l'adjoint de L_t).

de sorte que l'évolution temporelle de l'opérateur d'évolution P_t est donnée par la relation

$$\partial_t P_t = P_t L_t.$$

Il est bien connu, notamment en mécanique quantique [Mes95, Mer98], que la solution de cette équation correspondant à la condition initiale $x_0 = \xi$ peut s'écrire symboliquement comme l'exponentielle ordonnée

$$P_t = T e^{\int_0^t L_s ds} = \sum_{n=0}^{\infty} \int_{0 \leq s_1 \leq \dots \leq s_n \leq t} L_{s_1} \dots L_{s_n} ds_1 \dots ds_n, \quad (\text{E.3})$$

où T désigne le produit chronologique et P_0 [premier terme du développement (E.3)] l'opérateur identité.

E.2 Mesures de Gibbs et bilan détaillé

Considérons tout d'abord le cas où le hamiltonien du corps considéré est indépendant du temps, ce que nous notons $H_t = H$, et supposons que la distribution de l'état initial ξ est une distribution (d'équilibre) de Gibbs

$$Z^{-1} e^{-\beta H(\xi)} d\xi,$$

où $Z = \int e^{-\beta H(\xi)} d\xi$ est la fonction de partition. Dans ce cas, la mesure de Gibbs initiale est invariante sous l'évolution de x_t (c'est le résultat bien connu de Liouville [LL94, Wan87, Hua63]). Autrement dit, si le processus x_t est initialement décrit par une distribution de Gibbs, il en ira de même aux instants ultérieurs où les états η auront pour distribution

$$Z^{-1} \left[\int e^{-\beta H(\xi)} P_t(\xi, \eta) d\xi \right] d\eta = Z^{-1} e^{-\beta H(\eta)} d\eta.$$

Cette dernière égalité peut s'obtenir⁵ en insérant dans le membre de gauche l'expression (E.3) de $P_t(\xi, \eta)$, et en remarquant que la quantité $e^{-\beta H}$ est annihilée par le générateur hermitien conjugué de l'équation de Langevin⁶ (E.1)

$$L^\dagger = \beta^{-1} \partial_i \Gamma^{ij} (\partial_j + \beta \partial_j H) + (\partial_i H) \Pi^{ij} \partial_j.$$

En outre, dans le cas particulier où $\Pi = 0$, ce dernier satisfait la relation

$$L^\dagger = e^{-\beta H} L e^{\beta H}, \quad (\text{E.4})$$

⁵Comme nous l'avons mentionné, ce résultat est une conséquence du théorème de Liouville; la méthode que nous exposons servira de base dans le cas où le hamiltonien du corps considéré dépend explicitement du temps.

⁶On obtient ainsi $Z^{-1} \left[\int e^{-\beta H(\xi)} T e^{\int_0^t L_s ds} d\xi \right] d\eta$, de sorte que le générateur L opère à gauche sur H . Puisque $L^\dagger H = 0 \Leftrightarrow HL = 0$, seul l'opérateur identité $P_0 = \delta(\xi - \eta)$ correspondant à la condition initiale $x_0 = \xi$ survit dans l'exponentielle ordonnée.

qui implique

$$e^{-\beta H} P_t e^{\beta H} = P_t^\dagger \iff e^{-\beta H(\xi)} P_t(\xi, \eta) = e^{-\beta H(\eta)} P_t(\eta, \xi). \quad (\text{E.5})$$

Nous reconnaissons la fameuse relation de bilan détaillé [DGLR89, Der04], qui implique notamment la conservation de la mesure de Gibbs.

Le cas $\Pi \neq 0$ peut se traiter de la manière suivante [Gal99a, Gal99b]. Nous supposons qu'il existe une application de renversement du temps $\Theta : x \mapsto x^* = (q, -p)$ qui renverse la trajectoire x en laissant invariant H , c'est-à-dire commutant avec Γ et anti-commutant avec Π , et telle que $\Theta^2 = 1$ (l'application Θ préserve la conservation du volume dans l'espace des phases). Dans ce cas, l'équation (E.4) est remplacée par la relation

$$\Theta L^\dagger \Theta = e^{-\beta H} L e^{\beta H}, \quad (\text{E.6})$$

de sorte qu'en comparant la distribution d'une trajectoire x avec celle de sa renversée $\Theta x = x^*$, nous obtenons la relation de bilan détaillé

$$e^{-\beta H} P_t e^{\beta H} = \Theta P_t^\dagger \Theta \iff e^{-\beta H(\xi)} P_t(\xi, \eta) = e^{-\beta H(\eta)} P_t(\eta^*, \xi^*), \quad (\text{E.7})$$

qui, comme dans le cas précédent ($\Pi = 0$), préserve la mesure de Gibbs initiale.

Dans le cas où le hamiltonien H_t dépend explicitement du temps, la mesure de Gibbs initiale correspondant à la condition initiale $x_0 = \xi$ n'est pas préservée par l'évolution de x_t aux temps $t > 0$. Nous allons montrer comment on peut obtenir dans un tel cas une relation de bilan détaillé analogue à (E.5) et (E.7).

Supposons à nouveau qu'à l'instant initial $t = 0$, correspondant à la condition initiale $x_0 = \xi$, la distribution de l'état initial ξ est une distribution (d'équilibre) de Gibbs

$$Z_0^{-1} e^{-\beta H_0(\xi)} d\xi, \quad (\text{E.8})$$

indépendante du bruit ζ , qui s'exerce aux instants ultérieurs $t > 0$. Par la suite, il sera commode d'introduire la valeur moyenne d'une observable $f(x_t)$ relative à la distribution d'équilibre initiale de $x_0 = \xi$

$$\langle f \rangle = Z_0^{-1} \int e^{-\beta H_0(\xi)} E_\xi(f) d\xi. \quad (\text{E.9})$$

Remarquons que la distribution de x_t aux instants ultérieurs $t > 0$, qui n'est pas en règle générale une distribution d'équilibre, est entièrement déterminée par la donnée de l'équation de Langevin (E.1) et de la condition initiale $x_0 = \xi$.

E.3 Travail thermodynamique

Comme nous l'avons indiqué au § 4.2, le hamiltonien H_t du corps considéré peut dépendre explicitement du temps dans le cas où une force extérieure dépendant du temps est appliquée à ce dernier, de façon à le mettre dans un état de mouvement macroscopique, par exemple. Cette dernière effectue sur le corps un travail W_t que l'on calcule d'après

$$W_t = \int_0^t \partial_s H_s(x_s) ds.$$

Proposition 1. Pour tout nombre complexe α

$$\mathbb{E}_\xi \left[e^{-\alpha W_t} \delta(x_t - \eta) \right] = P_t^\alpha(\xi, \eta), \quad (\text{E.10})$$

où

$$P_t^\alpha = T e^{\int_0^t L_s^\alpha ds} \quad \text{avec} \quad L_s^\alpha = L_s - \alpha \partial_s H_s.$$

Corollaire 1. La valeur moyenne (E.9) est telle que

$$\langle e^{-\alpha W_t} \rangle = Z_0^{-1} \int e^{-\beta H_0(\xi)} P_t^\alpha(\xi, \eta) d\xi d\eta \quad (\text{E.11})$$

pour tout nombre complexe α .

Preuve. La relation (E.10) peut s'obtenir en développant en série entière l'exponentielle du membre de gauche :

$$\begin{aligned} \mathbb{E}_\xi \left[e^{-\alpha W_t} \delta(x_t - \eta) \right] &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\alpha)^n}{n!} \mathbb{E}_\xi \left[\left(\int_0^t \partial_s H_s(x_s) ds \right)^n \delta(x_t - \eta) \right] \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} (-\alpha)^n \int_{0 \leq s_1 \leq \dots \leq s_n \leq t} \mathbb{E}_\xi \left[\partial_{s_1} H_{s_1}(x_{s_1}) \dots \partial_{s_n} H_{s_n}(x_{s_n}) ds_1 \dots ds_n \delta(x_t - \eta) \right] \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} (-\alpha)^n \left[\int_{0 \leq s_1 \leq \dots \leq s_n \leq t} T e^{\int_0^{s_1} L_s ds} \partial_{s_1} H_{s_1} T e^{\int_{s_1}^{s_2} L_s ds} \partial_{s_2} H_{s_2} \dots \partial_{s_n} H_{s_n} T e^{\int_{s_n}^t L_s ds} ds_1 \dots ds_n \right] (\xi, \eta) \\ &= T e^{\int_0^t (L_s - \alpha \partial_s H_s) ds} (\xi, \eta), \end{aligned}$$

la dernière égalité s'obtenant en itérant la relation

$$\frac{\partial}{\partial \alpha} T e^{\int_0^t (L_s - \alpha \partial_s H_s) ds} = - \int_0^t T e^{\int_0^{s_1} (L_s - \alpha \partial_s H_s) ds} \partial_{s_1} H_{s_1} T e^{\int_{s_1}^t (L_s - \alpha \partial_s H_s) ds} ds_1.$$

E.4 Renversement du temps

Afin d'obtenir une relation de bilan détaillé analogue à (E.5) et (E.7) dans le cas où le hamiltonien H_t dépend explicitement du temps, nous considérons maintenant la dynamique de Langevin (E.1) renversée dans le temps

$$\frac{dx'^i}{dt'} = -\Gamma^{ij} \partial_j H'_{t'} + \Pi^{ij} \partial_j H'_{t'} + \zeta^i,$$

où

$$H'(t') = H(t - t').$$

A nouveau, une fois la condition initiale $x'_0 = \eta$ fixée, l'équation de Langevin renversée définit un processus de Markov $x'_{t'}$ pour $t' \geq 0$, dont le générateur a pour expression

$$L'_{t'} = L_{t-t'}.$$

L'espérance mathématique E_η relative à la donnée de la condition initiale $x'_0 = \eta$ peut s'obtenir comme pour le processus direct ; par conséquent, les probabilités de transition $P'_{t'}(\eta, \xi) d\xi$ de l'état initial η vers les états finals ξ , telles que $(P'_{t'}f)(\eta) = \int P'_{t'}(\eta, \xi) f(\xi) d\xi$, peuvent s'écrire [cf relation (E.3)]

$$P'_{t'} = T e^{\int_0^t L'_s ds} = T' e^{\int_{t-t'}^t L_s ds},$$

où T' désigne le produit anti-chronologique. Quant au travail fourni au corps lors de la transformation renversée, il vaut

$$W'_t = \int_0^t \partial_s H'_s(x'_s) ds = - \int_0^t \partial_s H_s(x'_{t-s}) ds.$$

Par conséquent, en appliquant le résultat (E.10) nous obtenons

$$E'_\eta \left[e^{-\alpha W'_t} \delta(x'_t - \xi) \right] = P'^\alpha_t(\eta, \xi) = T e^{\int_0^t L'^\alpha_s ds}(\eta, \xi) = T' e^{\int_0^t L_s^{-\alpha} ds}(\eta, \xi). \quad (\text{E.12})$$

En outre, la valeur moyenne (E.9) relative à la distribution d'équilibre de l'état initial $\eta = x'_0$ du processus renversé est telle que

$$\langle e^{-\alpha W'_t} \rangle = \frac{1}{Z'_0} \int e^{-\beta H'_0(\eta)} P'^\alpha_t(\eta, \xi) d\eta d\xi = \frac{1}{Z'_t} \int e^{-\beta H_t(\eta)} P'^\alpha_t(\eta, \xi) d\eta d\xi, \quad (\text{E.13})$$

d'après la relation (E.11).

E.5 Théorème de fluctuation détaillé

Nous allons maintenant montrer comment relier les valeurs moyennes (E.10)-(E.11) et (E.12)-(E.13) du travail fourni au corps lors des transformations directe et renversée.

Proposition 2.

$$e^{-\beta H_0(\xi)} P^\alpha_t(\xi, \eta) = e^{-\beta H_t(\eta)} P'^{\beta-\alpha}_t(\eta^*, \xi^*). \quad (\text{E.14})$$

Preuve. En remarquant que

$$\begin{aligned} \partial_t e^{-\beta H_0} P^\alpha_t e^{\beta H_t} &= e^{-\beta H_0} P^\alpha_t e^{\beta H_t} (e^{-\beta H_t} L_t^\alpha e^{\beta H_t} + \beta \partial_t H_t) \\ &= e^{-\beta H_0} P^\alpha_t e^{\beta H_t} \Theta(L_t^{\bar{\alpha}-\beta})^\dagger \Theta, \end{aligned} \quad (\text{E.15})$$

où $(L_t^\alpha)^\dagger = L_t^\dagger - \bar{\alpha} \partial_t H_t$ [cf (E.6)], nous supposons que l'opérateur de renversement du temps Θ préserve H_s pour tout s], la relation (E.15) implique

$$e^{-\beta H_0} P^\alpha_t e^{\beta H_t} = T e^{\int_0^t \Theta(L_s^{\bar{\alpha}-\beta})^\dagger \Theta ds} = \Theta \left(T' e^{\int_0^t L_s^{\bar{\alpha}-\beta} ds} \right)^\dagger \Theta,$$

qui peut se réécrire en utilisant la relation (E.12)

$$e^{-\beta H_0} P^\alpha_t e^{\beta H_t} = \Theta(P'^{\beta-\alpha}_t)^\dagger \Theta.$$

Nous définissons les fonctions de distribution du travail fourni au corps durant les transformations directe (état initial : ξ , état final : η) et renversée (état initial : η , état final : ξ) par

$$P_t(W; \xi, \eta) = E_\xi [\delta(W - W_t) \delta(x_t - \eta)]$$

pour la transformation directe, et

$$P'_t(W; \eta, \xi) = E'_\eta [\delta(W - W'_t) \delta(x'_t - \xi)]$$

pour la transformation renversée.

Ceci étant, en intégrant la relation (E.14) le long d'un contour dans le plan complexe, c'est-à-dire en appliquant $\int_{\text{Re } \alpha=0} \frac{d\alpha}{2\pi i} e^{\alpha W}$ à chaque membre de (E.14), nous obtenons le résultat suivant.

Corollaire 2 (théorème de fluctuation détaillé [Gaw05]).

$$\boxed{e^{-\beta H_0(\xi)} P_t(W; \xi, \eta) = e^{-\beta H_t(\eta)} P'_t(-W; \eta^*, \xi^*) e^{\beta W}} \quad (\text{E.16})$$

Ce résultat est la relation de bilan détaillé attendue, qui étend la relation (E.7) obtenue dans le cas où le hamiltonien du corps H_t est indépendant du temps au cas où H_t dépend explicitement du temps. Il permet d'ailleurs de retrouver la relation de bilan détaillé (E.7), puisque dans le cas où H_t est indépendant du temps

$$P_t(W; \xi, \eta) = \delta(W) P_t(\xi, \eta) = \delta(W) P'_t(\xi, \eta) = P'_t(W; \xi, \eta).$$

E.6 Relations de Jarzynski et Crooks

Nous allons maintenant montrer comment le résultat (E.16) permet de retrouver les résultats de Jarzynski (4.18) et Crooks (4.27). Les relations (E.14), (E.10), (E.12), (E.11) et (E.13) permettent d'établir le résultat suivant :

$$\langle e^{-\alpha W_t} \rangle = \frac{Z_t}{Z_0} \langle e^{-(\beta-\alpha)W'_t} \rangle, \quad (\text{E.17})$$

où les énergies libres F_0 et F_t sont définies par $Z_{0,t} = e^{-\beta F_{0,t}}$. En posant $\alpha = \beta$, nous obtenons le résultat de Jarzynski (4.18)

$$\boxed{\langle e^{-\beta W_t} \rangle = e^{-\beta(F_t - F_0)}} \quad (\text{E.18})$$

Enfin, en intégrant la relation obtenue le long d'un contour dans le plan complexe, c'est-à-dire en appliquant $\int_{\text{Re } \alpha=0} \frac{d\alpha}{2\pi i} e^{\alpha W}$ à chaque membre de (E.18), nous obtenons le résultat de Crooks (4.27)

$$\boxed{P(W) = P'(-W) e^{\beta[W - (F_t - F_0)]}} \quad (\text{E.19})$$

où les distributions $P(W)$ et $P'(-W)$ sont définies par

$$P(W) = \langle \delta(W - W_t) \rangle \quad \text{et} \quad P'(W) = \langle \delta(W - W'_t) \rangle.$$

E.7 Égalité de Jarzynski et théorème fluctuation-dissipation

Une application directe de l'égalité de Jarzynski obtenue dans le cadre de la dynamique de Langevin (E.1) permet de retrouver une expression du théorème fluctuation-dissipation.

Supposons que le corps considéré a pour hamiltonien

$$H_s(x) = H_0(x) - h_{i,s} O^i(x),$$

où $H_0(x)$ désigne la partie indépendante du temps du hamiltonien, $h_{i,s}$ des fonctions quelconques (suffisamment régulières) du temps s'annulant à $t = 0$ et $O^i(x)$ des fonctions quelconques de x (des "observables"). Dans ce cas, le travail thermodynamique fourni au corps pendant la transformation a pour expression

$$W_t = - \int_0^t \dot{h}_{i,s} O_i^s ds,$$

où l'on a posé $\dot{h}_{i,s} = \frac{dh_{i,s}}{dt}$ et $O_s^i = O^i(x_s)$. En développant l'égalité de Jarzynski (E.19) au deuxième ordre dans les champs $h_{i,s}$, on obtient

$$\begin{aligned} 1 + \beta \int_0^t \dot{h}_{i,s} \langle O_s^i \rangle_0 ds + \frac{1}{2} \beta^2 \int_0^t \int_0^t \dot{h}_{i,s} \dot{h}_{j,s'} \langle O_s^i O_{s'}^j \rangle_0 ds ds' + \\ + \beta \int_0^t \int_0^t \dot{h}_{i,s} h_{j,s'} \langle O_s^i R_{s'}^j \rangle_0 ds ds' = 1 + \beta h_{i,t} \langle O_t^i \rangle_0 + \frac{1}{2} \beta^2 h_{i,t} h_{j,t} \langle O_t^i O_t^j \rangle_0, \end{aligned} \quad (\text{E.20})$$

où $\langle f \rangle_0$ désigne la valeur moyenne correspondant au hamiltonien indépendant du temps H_0 et à la distribution initiale "gibbsienne" (E.8). Nous définissons les réponses R_s^i par la relation

$$\langle f R_s^i \rangle_0 = \left. \frac{\delta}{\delta h_{i,s}} \right|_{h=0} \langle f \rangle,$$

où la valeur moyenne $\langle f \rangle$, donnée par (E.10), correspond au hamiltonien dépendant du temps. En vertu de la causalité du processus stochastique considéré, on doit imposer la condition

$$\langle O_s^i R_{s'}^j \rangle_0 = 0 \quad \text{pour} \quad s' > s. \quad (\text{E.21})$$

Remarquons que la relation (E.20) limitée au termes du premier ordre dans les champs $h_{i,s}$ est équivalente à la valeur moyenne indépendante du temps $\langle O_s^i \rangle$. En exprimant les termes du second ordre en $h_{i,s}$ comme l'intégrale des quantités $h_{i,s}$, on obtient

$$\beta \int_0^t \int_0^t \dot{h}_{i,s} \dot{h}_{j,s'} \langle O_t^i O_t^j - O_s^i O_{s'}^j \rangle_0 ds ds' = 2 \int_0^t \int_0^t \int_0^{s'} \dot{h}_{i,s} \dot{h}_{j,s''} \langle O_s^i R_{s'}^j \rangle_0 ds ds' ds''. \quad (\text{E.22})$$

En permutant les intégrales sur s' et s'' , le membre de droite s'écrit finalement

$$2 \int_0^t \int_0^t \int_0^{s'} \dot{h}_{i,s} \dot{h}_{j,s'} \langle O_s^i R_{s''}^j \rangle_0 ds ds' ds'' = 2 \int_0^t \int_0^t \int_{s'}^s \dot{h}_{i,s} \dot{h}_{j,s'} \theta(s - s') \langle O_s^i R_{s''}^j \rangle_0 ds ds' ds'', \quad (\text{E.23})$$

en vertu de la relation de causalité (E.21). Nous obtenons donc le résultat suivant :

$$\boxed{\beta(C^{ij}(0) - C^{ij}(s - s')) = \theta(s - s') \chi^{ij}(s - s') + \theta(s' - s) \chi^{ji}(s' - s)} \quad (\text{E.24})$$

en notant la fonction de corrélation

$$\langle O_s^i O_{s'}^j \rangle_0 = C^{ij}(s - s')$$

et la réponse intégrée

$$\int_{s'}^s \langle O_s^i R_{s''}^j \rangle_0 ds'' = \theta(s - s') \chi^{ij}(s - s').$$

La relation obtenue (E.24), reliant ces deux dernières quantités, est l'expression du théorème fluctuation-dissipation.

Annexe F

Oscillateur harmonique en présence d'un bruit blanc gaussien

Considérons un oscillateur harmonique à un degré de liberté x , de masse m et de raideur k , dont l'équation de la dynamique est

$$m\ddot{x}(t) + kx(t) = 0. \quad (\text{F.1})$$

La solution de cette équation s'écrit

$$x(t) = A \sin(\omega t + \varphi), \quad (\text{F.2})$$

où $\omega = \sqrt{k/m}$ et les constantes A et φ sont déterminées par les conditions initiales $x(t_0)$ et $\dot{x}(t_0)$.

Nous allons donner dans un premier temps l'expression de la densité de probabilité $P(x)$ lorsque le degré de liberté x est libre, puis calculer numériquement la densité de probabilité $P'(x)$ lorsque ce dernier est soumis à un bruit blanc gaussien $\zeta(t)$, c'est-à-dire lorsque l'équation de la dynamique est

$$m\ddot{x}(t) + kx(t) = \zeta(t), \quad (\text{F.3})$$

où $\zeta(t)$ est défini par sa fonction d'autocorrélation

$$\text{E}[\zeta(t) \zeta(t')] = a \delta(t - t'), \quad (\text{F.4})$$

a désignant la variance de ζ [avec par ailleurs $\text{E}[\zeta(t)] = 0$].

Pour calculer la densité de probabilité $P(x)$, il suffit de remarquer que pendant une période $T = 2\pi/\omega$ l'oscillateur passe une fraction de temps $\frac{2dt}{T}$ dans un intervalle dx centré autour de x , où $x \in (-A, A)$. Nous pouvons donc affirmer que

$$P(x) dx = \frac{2 dt}{T}. \quad (\text{F.5})$$

Quelques lignes d'algèbre¹ conduisent au résultat suivant :

$$P(x) dx = \frac{dx}{\pi \sqrt{A^2 - x^2}}. \quad (\text{F.6})$$

¹ $dx = A\omega \cos(\omega t + \varphi) dt = A\omega \sqrt{1 - \sin^2(\omega t + \varphi)} dt = \omega \sqrt{A^2 - x^2} dt \Rightarrow dt = \frac{dx}{\omega \sqrt{A^2 - x^2}}.$

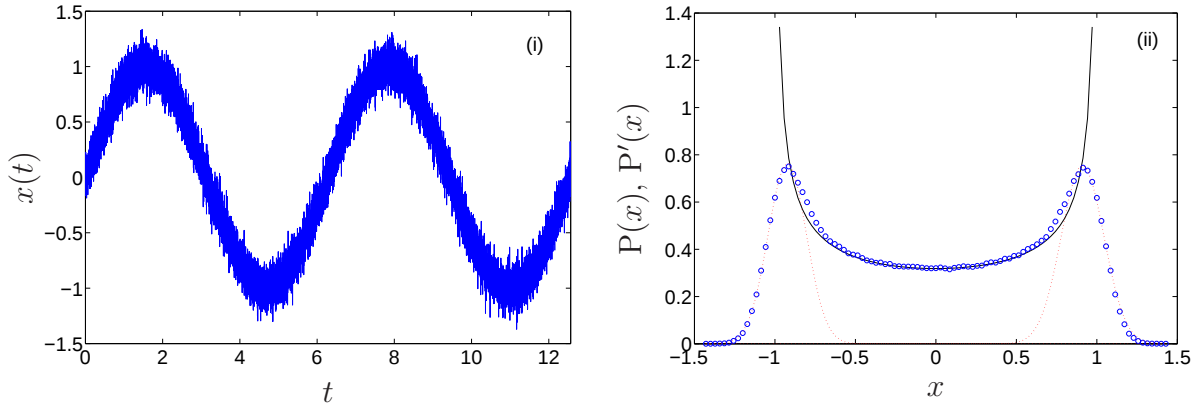


FIG. F.1 – **Oscillateur harmonique en présence d'un bruit blanc gaussien.** (i) : Solution $x(t)$ en présence d'un bruit blanc gaussien $\zeta(t)$ d'écart-type $\sigma = \sqrt{a} = 10^{-1}$. (ii) : Densités de probabilités de $x(t)$ calculée avec [$P'(x)$, symboles $\circ$] ou sans [$P(x)$, ligne continue] bruit blanc gaussien $\zeta(t)$. Nous indiquons les ajustements gaussiens de $P'(x)$ aux voisinages de $x = \pm A$ (lignes en pointillés).

Cette distribution, qui est telle que $\int_{-A}^A P(x) dx = 1$, est représentée en ligne continue sur la fig. F.1(ii), où nous avons choisi $A = 1$ et $\varphi = 0$ pour des raisons de commodité (nous conservons ce choix dans ce qui suit).

Que se passe-t-il si l'oscillateur est soumis à un bruit blanc gaussien $\zeta(t)$ tel que nous l'avons défini plus haut [cf (F.4)] ? Pour répondre à la question, nous calculons numériquement la solution de (F.3) en générant un bruit blanc gaussien $\zeta(t)$ d'écart-type $\sigma = \sqrt{a} = 10^{-1}$, ainsi que la densité de probabilité correspondante $P'(x)$.

La solution cherchée $x(t)$ ainsi que sa densité de probabilité $P'(x)$ sont représentées sur les figs. F.1(i) et F.1(ii) (symboles $\circ$), respectivement. En outre, nous représentons sur cette dernière figure les ajustements gaussiens de $P'(x)$ aux voisinages de $x = \pm A$ (lignes en pointillés).

On remarque que la densité de probabilité obtenue $P'(x)$ est gaussienne aux voisinages de $x = \pm A$, et qu'elle correspond en très bonne approximation à la densité de probabilité $P(x)$ calculée en l'absence de bruit dans la région intermédiaire $[-A + \varepsilon, A - \varepsilon]$, où $\varepsilon \simeq A/4$.

Naturellement, si l'on augmente l'amplitude du bruit (sa variance) ζ , les deux distributions gaussiennes indiquées en pointillés se recouvrent progressivement jusqu'à ce que la distribution $P'(x)$ tende vers une gaussienne centrée en $x = 0$ (et l'on perd la correspondance avec $P(x)$ indiquée plus haut).

Annexe G

Différence de deux variables aléatoires gaussiennes

Soient X et Y deux variables aléatoires (le terme “variable aléatoire” est ici abrégé v.a.) gaussiennes centrées ($\langle X \rangle = \langle Y \rangle = 0$). Dans cette annexe, nous allons montrer que la différence $\Delta = X - Y$ n’est pas nécessairement une v.a. gaussienne, en donnant un contre-exemple¹.

Pour monter cela, nous nous appuyons sur le fait que les cumulants C_n d’ordre $n > 2$ d’une v.a. gaussienne sont nuls (cf Annexe B). En particulier, nous allons utiliser le cumulants d’ordre 4 [cf Annexe B, form. (B.5)]

$$C_4 = M_4 - 4M_3 M_1 - 3M_2^2 + 12M_2 M_1^2 - 6M_1^4, \quad (\text{G.1})$$

où $M_n = \langle Z^n \rangle$, qui s’écrit $C_4 = M_4 - 3M_2^2$ si la v.a. Z est centrée. Puisque les v.a. X et Y sont gaussiennes et centrées, nous avons

$$C_4^X = \langle X^4 \rangle - 3\langle X^2 \rangle^2 = 0 \quad \text{et} \quad C_4^Y = \langle Y^4 \rangle - 3\langle Y^2 \rangle^2 = 0, \quad (\text{G.2})$$

et puisque la v.a. Δ est centrée, $C_4^\Delta = \langle \Delta^4 \rangle - 3\langle \Delta^2 \rangle^2$.

Donc, si la v.a. $\Delta = X - Y$ est gaussienne, alors $C_4^\Delta = 0$, et si $C_4^\Delta \neq 0$, alors la v.a. Δ n’est pas gaussienne (par contraposition). Un calcul simple donne

$$C_4^\Delta = C_4^X + C_4^Y - 4(\langle X^3 Y \rangle + \langle X Y^3 \rangle) + 6\langle X^2 Y^2 \rangle - 12\langle X Y \rangle^2 + 6\langle X^2 \rangle \langle Y^2 \rangle + 12\langle X Y \rangle (\langle X^2 \rangle + \langle Y^2 \rangle). \quad (\text{G.3})$$

Noter que si $X = Y$, alors on retrouve bien $C_4^\Delta = 0$ (pour montrer cela, user du fait que $\langle X^4 \rangle = 3\langle X^2 \rangle^2$).

Considérons maintenant que $Y = \varepsilon X$, où ε est une v.a. prenant les valeurs ± 1 avec une probabilité $\frac{1}{2}$, respectivement. Dans ce cas, nous avons

$$C_4^\Delta = -4(\langle \varepsilon X^4 \rangle + \langle \varepsilon^3 X^4 \rangle) + 24\langle X^2 \rangle \langle \varepsilon X^2 \rangle - 12\langle \varepsilon X^2 \rangle^2 + 12\langle X^2 \rangle^2. \quad (\text{G.4})$$

Le résultat obtenu indique clairement que $C_4^\Delta \neq 0$, et donc que la v.a. $\Delta = X - Y$ n’est pas gaussienne.

¹Je remercie B. Castaing, qui m’a aidé à trouver le contre-exemple.

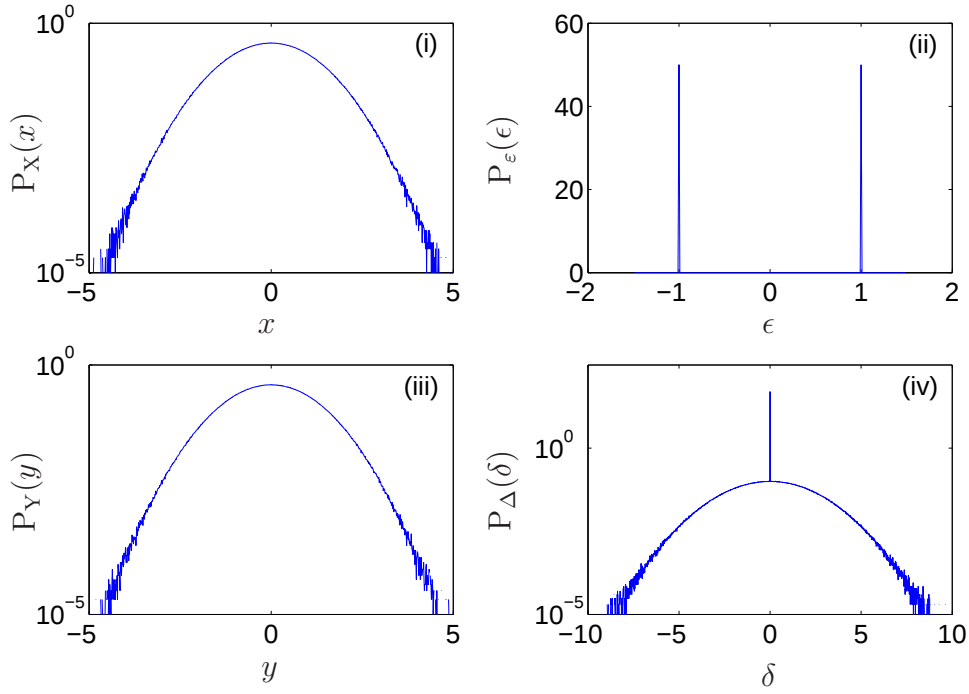


FIG. G.1 – Cette figure indique les densités de probabilité $P_X(x)$, $P_\epsilon(\epsilon)$, $P_Y(y)$ et $P_\Delta(\delta)$ d'une v.a. X gaussienne centrée, d'une v.a. ϵ prenant les valeurs ± 1 avec une probabilité $\frac{1}{2}$, respectivement, de la v.a. $Y = \epsilon X$, et de la différence $\Delta = X - Y$.

Pour mettre cela plus clairement en évidence, nous générons numériquement une v.a. gaussienne X sur dix millions de points, ainsi qu'une v.a. ϵ prenant les valeurs ± 1 avec une probabilité $\frac{1}{2}$, respectivement.

Leurs densités de probabilité respectives $P_X(x)$ et $P_\epsilon(\epsilon)$ sont représentées sur les figs. G.1(i) et G.1(ii), respectivement. Nous indiquons aussi la densité de probabilité $P_Y(y)$ de la v.a. Y sur la fig. G.1(iii) : on peut remarquer qu'il s'agit bien d'une distribution gaussienne, identique à celle de la v.a. X . La fig. G.1(iv) reporte la densité de probabilité $P_\Delta(\delta)$ de la v.a. $\Delta = X - Y$: clairement, celle-ci n'est pas gaussienne.

Annexe H

Théorème de fluctuation stationnaire et dynamique de Langevin du 2^{ème} ordre : cas du moment sinusoïdal

Considérons l'équation de Langevin du deuxième ordre

$$I\ddot{\Theta}(t) + \eta\dot{\Theta}(t) + C\Theta(t) = M_0 \sin \omega t + \zeta(t), \quad (\text{H.1})$$

où le déplacement angulaire $\Theta(t)$ est porté hors d'équilibre par le moment de force oscillant $M(t) = M_0 \sin \omega t$, et fluctue au hasard sous l'effet de l'agitation thermique, que nous modélisons par une force aléatoire $\zeta(t)$, et que nous assimilons à un bruit blanc gaussien tel que

$$\langle \zeta(t) \rangle = 0 \quad \text{et} \quad \langle \zeta(t) \zeta(t') \rangle = 2\eta k_B T \delta(t - t'). \quad (\text{H.2})$$

Nous négligeons la viscoélasticité de l'oscillateur, qui complique singulièrement les calculs ; autrement dit, l'oscillateur est immergé dans un fluide dont la viscosité η domine totalement la viscoélasticité intrinsèque de l'oscillateur (dont le moment d'inertie et la constante de torsion sont notés I et C , respectivement).

Comme nous l'avons mentionné au § 4.5 sur la base des observations expérimentales du § 4.4.3, les propriétés statistiques des fluctuations de $\Theta(t)$ ne sont pas affectées par le moment appliqué $M(t)$; en d'autres termes, les fluctuations de $\Theta(t)$ sont des fluctuations thermiques à l'équilibre.

Par conséquent, nous pouvons exprimer le déplacement angulaire $\Theta(t)$ comme la somme d'un déplacement moyen $\bar{\theta}(t)$, donné par la solution de (H.1) calculée à $\zeta(t) = 0$, et d'un déplacement fluctuant $\delta\theta(t)$ satisfaisant le TFD :

$$\Theta(t) = \bar{\theta}(t) + \delta\theta(t), \quad (\text{H.3})$$

où le déplacement moyen $\bar{\theta}(t)$ est solution de l'équation déterministe

$$I\ddot{\bar{\theta}}(t) + \eta\dot{\bar{\theta}}(t) + C\bar{\theta}(t) = M_0 \sin \omega t. \quad (\text{H.4})$$

De même que l'on peut exprimer l'angle Θ comme la somme d'une quantité moyenne $\bar{\theta}$ et d'une quantité fluctuante $\delta\theta$, nous pouvons exprimer le travail W_τ fourni au système dans l'intervalle de temps $(0, \tau)$ comme la somme d'un travail moyen $\bar{W}_\tau$ et d'un travail fluctuant δW_τ . En effet

$$W_\tau = - \int_0^\tau M(t) \dot{\Theta}(t) dt = - \int_0^\tau M(t) (\dot{\bar{\theta}}(t) + \delta\dot{\theta}(t)) dt \equiv \bar{W}_\tau + \delta W_\tau. \quad (\text{H.5})$$

Afin de calculer le travail $\bar{W}_\tau$ fourni en moyenne à l'oscillateur dans l'intervalle de temps $(0, \tau)$ ainsi que ses fluctuations quadratiques $\langle (\delta W_\tau)^2 \rangle$, nous cherchons une solution de l'équation (H.4) sous la forme

$$\bar{\theta}(t) = \theta_0 \sin(\omega t + \Phi). \quad (\text{H.6})$$

En insérant cette expression de $\bar{\theta}(t)$ dans l'équation (H.4), nous trouvons que $\bar{\theta}(t) = \theta_0 \sin(\omega t + \Phi)$ est solution de l'équation (H.4) si et seulement si

$$\theta_0 e^{i\Phi} = \frac{M_0}{C - I\omega^2 + i\eta\omega} = \frac{M_0}{I(\alpha^2 + \gamma^2 - \omega^2 + 2i\gamma\omega)}, \quad (\text{H.7})$$

où

$$\gamma = \frac{\eta}{2I} = \tau_{\text{relax}}^{-1} \quad \text{et} \quad \alpha^2 + \gamma^2 = \frac{C}{I} = \omega_0^2, \quad (\text{H.8})$$

τ_{relax} désignant le temps de relaxation de l'oscillateur et ω_0 sa fréquence de résonance à vide.

Calcul de la moyenne $\mu = \bar{W}_\tau$

Un calcul simple donne

$$\bar{W}_\tau = - \int_0^\tau M(t) \dot{\bar{\theta}}(t) dt = \frac{1}{2} M_0 \theta_0 \omega \tau \sin \Phi. \quad (\text{H.9})$$

Le travail $\bar{W}_\tau$ fourni en moyenne à l'oscillateur dans l'intervalle de temps $(0, \tau)$ est donc linéaire en τ . Noter que les temps τ considérés sont des multiples de la période du moment de force appliqué $M(t) = M_0 \sin \omega t$:

$$\tau = 2n\pi/\omega \quad \text{avec} \quad n \in \mathbb{N}, \quad (\text{H.10})$$

puisque nous examinons le théorème de fluctuation stationnaire [abrégé TFS ; cf relation (5.26) et § 5.2.4, chap. 5].

Calcul de la variance $\sigma^2 = \langle (\delta W_\tau)^2 \rangle$

D'après la relation (H.5), la fluctuation δW_τ du travail W_τ fourni à l'oscillateur dans l'intervalle de temps $(0, \tau)$ s'écrit

$$\delta W_\tau = - \int_0^\tau M(t) \delta\dot{\theta}(t) dt = - [M \delta\theta]_0^\tau + \int_0^\tau \dot{M}(t) \delta\theta(t) dt = \int_0^\tau \dot{M}(t) \delta\theta(t) dt,$$

puisque $M(0) = M(\tau) = 0$, en vertu de (H.1) et (H.10). Par conséquent, le carré moyen $\langle (\delta W_\tau)^2 \rangle$ du travail fourni à l'oscillateur dans l'intervalle de temps $(0, \tau)$ s'écrit

$$\langle (\delta W_\tau)^2 \rangle = \int_0^\tau dt \int_0^\tau ds \dot{M}(t) \dot{M}(s) \Gamma_{\delta\theta}(t-s), \quad \text{où} \quad \Gamma_{\delta\theta}(t) = \frac{k_B T}{C \sin \varphi} \sin(\alpha|t| + \varphi) e^{-\gamma|t|}$$

désigne la fonction d'autocorrélation des fluctuations $\delta\theta(t)$, et où

$$\cos \varphi = \frac{\gamma}{\sqrt{\alpha^2 + \gamma^2}} \quad \text{et} \quad \sin \varphi = \frac{\alpha}{\sqrt{\alpha^2 + \gamma^2}}. \quad (\text{H.11})$$

Ainsi, le carré moyen $\langle (\delta W_\tau)^2 \rangle$ du travail fourni à l'oscillateur dans l'intervalle de temps $(0, \tau)$ s'écrit

$$\langle (\delta W_\tau)^2 \rangle = \frac{2M_0^2 \omega^2 k_B T}{C \sin \varphi} \int_0^\tau dt \cos(\omega t) e^{-\gamma t} \underbrace{\int_0^t ds \cos(\omega s) \sin(\alpha(t-s) + \varphi) e^{\gamma s}}_{I_1(t)}.$$

Quelques lignes d'algèbre donnent pour $I_1(t)$

$$\begin{aligned} I_1(t) &= \frac{1}{4i} \int_0^t ds e^{\gamma s} \left(e^{i\omega s} + e^{-i\omega s} \right) \left(e^{i[\alpha(t-s)+\varphi]} - e^{-i[\alpha(t-s)+\varphi]} \right) \\ &= \frac{1}{4i} \left[\frac{1}{\gamma + i(\omega - \alpha)} \left(e^{\gamma t + i\omega t + i\varphi} - e^{i\alpha t + i\varphi} \right) + \frac{1}{\gamma - i(\omega + \alpha)} \left(e^{\gamma t - i\omega t + i\varphi} - e^{i\alpha t + i\varphi} \right) + \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{\gamma + i(\omega + \alpha)} \left(e^{\gamma t + i\omega t - i\varphi} - e^{-i\alpha t - i\varphi} \right) - \frac{1}{\gamma - i(\omega - \alpha)} \left(e^{\gamma t - i\omega t - i\varphi} - e^{-i\alpha t - i\varphi} \right) \right] \\ &\equiv \frac{1}{4i} I_2(t). \end{aligned}$$

Ainsi, le carré moyen $\langle (\delta W_\tau)^2 \rangle$ du travail fourni à l'oscillateur dans l'intervalle de temps $(0, \tau)$ s'écrit

$$\langle (\delta W_\tau)^2 \rangle = \frac{M_0^2 k_B T}{2iC \sin \varphi} \underbrace{\int_0^\tau dt \left(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t} \right) e^{-\gamma t} I_2(t)}_{I_3(t)}.$$

En posant

$$\varrho e^{i\Psi} = \gamma^2 + \omega^2 - \alpha^2 + 2i\gamma\alpha, \quad (\text{H.12})$$

nous trouvons pour $I_3(t)$

$$\begin{aligned} I_3(t) &= \frac{2\sqrt{\alpha^2 + \gamma^2}}{\varrho} \left[2i\tau \sin \Psi - e^{i\Psi} \left(e^{i\alpha\tau - \gamma\tau} - 1 \right) \left(\frac{1}{-\gamma + i(\omega + \alpha)} + \frac{1}{-\gamma - i(\omega - \alpha)} \right) \right. \\ &\quad \left. + e^{-i\Psi} \left(e^{-i\alpha\tau - \gamma\tau} - 1 \right) \left(\frac{1}{-\gamma + i(\omega - \alpha)} + \frac{1}{-\gamma - i(\omega + \alpha)} \right) \right] \\ &= \frac{2\sqrt{\alpha^2 + \gamma^2}}{\varrho} \left[2i\tau \sin \Psi + \frac{4i\omega_0}{\varrho} \left(\sin(\alpha\tau + 2\Psi - \varphi) e^{-\gamma\tau} - \sin(2\Psi - \varphi) \right) \right]. \end{aligned}$$

Finalement, nous trouvons un carré moyen $\langle (\delta W_\tau)^2 \rangle$ du travail fourni à l'oscillateur dans l'intervalle de temps $(0, \tau)$ qui vaut

$$\sigma^2 = \langle (\delta W_\tau)^2 \rangle = k_B T \frac{M_0^2}{C} \frac{\sqrt{\alpha^2 + \gamma^2}}{\rho \sin \varphi} \tau \left(\sin \Psi + \frac{2\omega_0}{\rho \tau} [\sin(\alpha\tau + 2\Psi - \varphi) e^{-\gamma\tau} + \sin(2\Psi - \varphi)] \right). \quad (\text{H.13})$$

Théorème de fluctuation stationnaire

En formant le rapport $\frac{2\mu}{\sigma^2}$ [cf relation (5.28), chap. 5], nous obtenons une valeur de Σ qui vaut

$$\Sigma = -\frac{1}{k_B T (1 - \epsilon(\tau))} \quad \text{pour } \tau \rightarrow \infty, \quad \text{avec} \quad (\text{H.14})$$

$$\epsilon(\tau) = \frac{2}{\tau \omega_0 \sin 2\varphi} \left(\sin(2\Psi - \varphi) - \sin(\alpha\tau + 2\Psi - \varphi) e^{-\gamma\tau} \right).$$

Cette expression se simplifie dans le cas résonnant, où nous avons

$$\epsilon(\tau) \simeq \frac{1}{\omega_0 \cos(\varphi) \tau} = \frac{1}{\gamma \tau} \quad \text{pour } \omega \simeq \omega_0, \quad (\text{H.15})$$

et dans le cas où la fréquence excitatrice ω du moment appliqué est petite devant α , où nous avons

$$\epsilon(\tau) \simeq \frac{4\gamma^2 - \omega_0^2}{\gamma \omega_0^2 \tau} \quad \text{pour } \omega \ll \alpha = \sqrt{\omega_0^2 - \gamma^2}. \quad (\text{H.16})$$

Bibliographie

- [AF99] S. Aumaitre and S. Fauve, *Fluctuations of the heat-flux in turbulent convection*, Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique **96** (1999), no. 6, 1038.
- [AF03] ———, *Statistical properties of the fluctuations of the heat transfer in turbulent convection*, Europhysics Letters **62** (2003), no. 6, 822.
- [AFFM04] S. Aumaitre, J. Farago, S. Fauve, and S. McNamara, *Energy and power fluctuations in vibrated granular gases*, The European Physical Journal B **42** (2004), no. 2, 255.
- [AFMP01] S. Aumaitre, S. Fauve, S. McNamara, and P. Poggi, *Power injected in dissipative systems and the fluctuation theorem*, The European Physical Journal B **19** (2001), no. 3, 449.
- [Ano67] D. V. Anosov, *Geodesic flows on a compact Riemann manifold of negative curvature*, Ergodic Theory and Dynamical Systems **4** (1967), 1.
- [AT67] M. Athans and E. Tse, *A direct derivation of the optimal linear filter using the maximum principle*, IEEE Transactions on Automatic Control **AC-12** (1967), no. 6, 690.
- [BAH87] R. B. Bird, R. C. Armstrong, and O. Hassager, *Dynamics of polymeric liquids vol. 1 : fluid mechanics*, 2nd ed., John Wiley & Sons, 1987.
- [Bal98] L. E. Ballentine, *Quantum mechanics : a modern development*, World Scientific, 1998.
- [Bal01] G. Ballardin, *Measurement of the VIRGO superattenuator performance for seismic noise suppression*, Review of Scientific Instruments **72** (2001), no. 9, 3643.
- [BBC⁺05] L. Bellon, L. Buisson, M. Ciccotti, S. Ciliberto, and F. Douarche, *Thermal noise properties of two aging materials*, Proceedings of the XIX Sitges Conference on “Jamming, Yielding and Irreversible Deformation in Condensed Matter”, ed. by M.-C. Miguel and M. Rubi, Springer-Verlag (2005), cond-mat/0501324.
- [BCAH87] R. B. Bird, C. F. Curtiss, R. C. Armstrong, and O. Hassager, *Dynamics of polymeric liquids vol. 2 : kinetic theory*, 2nd ed., John Wiley & Sons, 1987.
- [BCBG02] L. Bellon, S. Ciliberto, H. Boubaker, and L. Guyon, *Differential interferometry with a complex contrast*, Optics Communications **207** (2002), 49.
- [BCL98] F. Bonetto, N. I. Chernov, and J. L. Lebowitz, *(Global and local) fluctuations of phase-space contraction in deterministic stationary non-equilibrium systems*, Chaos **8** (1998), 823.

- [BD04] T. Bodineau and B. Derrida, *Current fluctuations in nonequilibrium diffusive systems : an additivity principle*, Physical Review Letters **92** (2004), no. 18, 180601–1, cond-mat/0402305.
- [Bel01] L. Bellon, *Vieillissement des systèmes vitreux et rapport fluctuation-dissipation*, Ph.D. thesis, Laboratoire de Physique de l'ENS Lyon, 2001.
- [BGG97] F. Bonetto, G. Gallavotti, and P. L. Garrido, *Chaotic principle : an experimental test*, Physica D **105** (1997), 226.
- [BJ65] A. E. Bryson and D. E. Johansen, *Linear filtering for time-varying systems using measurements containing colored noise*, IEEE Transactions on Automatic Control **AC-10** (1965), 4.
- [BL63] A. Blanc-Lapierre, *Modèles statistiques pour l'étude des phénomènes de fluctuations*, Masson et C^{ie}, 1963, avec la collaboration de G. Bonnet, P. Faure, H. Mermoz et B. Picinbono.
- [BL67] ———, *Mécanique statistique*, Masson et C^{ie}, 1967, coll. d'ouvrages de mathématiques à l'usage des physiciens publiée sous la dir. de A. Lichnerowicz.
- [BLCT59] A. Blanc-Lapierre, P. Casal, and A. Tortrat, *Méthodes mathématiques de la mécanique statistique*, Masson et C^{ie}, 1959.
- [BLF53] A. Blanc-Lapierre and R. Fortet, *Théorie des fonctions aléatoires (applications à divers phénomènes de fluctuation)*, Masson et C^{ie}, 1953, coll. d'ouvrages de mathématiques à l'usage des physiciens publiée sous la dir. de G. Darmon et A. Lichnerowicz.
- [BLP61] A. Blanc-Lapierre and B. Picinbono, *Propriétés statistiques du bruit de fond*, Masson et C^{ie}, 1961.
- [BLR05] C. Bustamante, J. Liphardt, and F. Ritort, *The nonequilibrium thermodynamics of small systems*, Physics Today **58** (2005), no. 7, 43.
- [BLRB00] F. Bonetto, J. L. Lebowitz, and L. Rey-Bellet, *Fourier's law : a challenge to theorists*, in *Mathematical physics 2000*, Imperial College Press, 2000, math-ph/0002052 (2000).
- [Bob86] N. Bobroff, *Position measurement with a resolution and noise-limited instrument*, Review of Scientific Instruments **57** (1986), no. 6, 1152.
- [Boo52] R. C. Booton, *An optimization theory for time-varying linear systems with nonstationary statistical inputs*, Proceedings of the Institute of Radio Engineers **40** (1952), 977.
- [Bow70] R. Bowen, *Markov partitions for axiom-A diffeomorphisms*, American Journal of Mathematics **92** (1970), no. 3, 725.
- [Bow78] ———, *Equilibrium states and the ergodic theory of Anosov diffeomorphisms*, Springer-Verlag, 1978, lecture notes in mathematics vol. 470.
- [BR75] R. Bowen and D. Ruelle, *Ergodic theory of axiom A flows*, Inventiones Mathematicae **29** (1975), no. 3, 181.
- [Bri96] J. Bricmont, *Science of chaos or chaos in science?*, in *The flight from science and reason*, Annals of the New York Academy of Sciences **775**

- (1996), 131, ed. by P. R. Gross, N. Levitt and M. W. Lewis (The New York Academy of Sciences).
- [Bro28] R. Brown, *A brief account of microscopical observations made in the months of June, July, and August, 1827, on the particules contained in the pollen of plants; and on the general existence of active molecules in organic and inorganic bodies*, Philosophical Magazine (N.S.) **4** (1828), 161.
- [Bro29] ———, *Additional remarks on active molecules*, Philosophical Magazine (N.S.) **6** (1829), 161.
- [Bro66] ———, *The miscellaneous botanical works of robert brown vol. 1*, ed. by J. Bennett, R. Hardwicke, London, 1866.
- [Bru86a] Stephen G. Brush, *The kind of motion we call heat — a history of the kinetic theory of gases in the 19th century, vol. 1 : physics and the atomists*, North-Holland, 1986, contient toutes les références historiques, notamment celles de Boltzmann, Clausius, Loschmidt, Maxwell et Zermelo.
- [Bru86b] ———, *The kind of motion we call heat — a history of the kinetic theory of gases in the 19th century, vol. 2 : statistical physics and irreversible processes*, North-Holland, 1986, contient toutes les références historiques, notamment celles de Boltzmann, Clausius, Loschmidt, Maxwell et Zermelo.
- [BS34] R. Bowling Barnes and S. Silverman, *Brownian motion as a natural limit to all measuring processes*, Reviews of Modern Physics **6** (1934), 162.
- [BS50] H. W. Bode and C. E. Shannon, *A simplified derivation of linear least squares smoothing and prediction theory*, Proceedings of the Institute of Radio Engineers **38** (1950), 417.
- [Bui03] L. Buisson, *Intermittence pendant le vieillissement et relation fluctuation-dissipation*, Ph.D. thesis, Laboratoire de Physique de l'ENS Lyon, 2003.
- [BW99] M. Born and E. Wolf, *Principles of optics : electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light*, 7th (expanded) ed., Cambridge University Press, 1999.
- [Cal85] H. B. Callen, *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*, 2nd ed., John Wiley & Sons, 1985.
- [CF95] E. Coccia and V. Fafone, *Noise attenuators for gravitational wave experiments*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment **366** (1995), 395.
- [CGH⁺04] S. Ciliberto, N. Garnier, S. Hernandez, C. Lacpatia, J.-F. Pinton, and G. Ruiz Chavarria, *Experimental test of the Gallavotti-Cohen fluctuation theorem in turbulent flows*, Physica A **340** (2004), 240.
- [Cha43] S. Chandrasekhar, *Stochastic problems in physics and astronomy*, Reviews of Modern Physics **15** (1943), no. 1, 1, reprinted in Wax (1954).
- [CKP97] L. F. Cugliandolo, J. Kurchan, and L. Peliti, *Energy flow, partial equilibration, and effective temperatures in systems with slow dynamics*, Physical Review E **55** (1997), no. 4, 3898.

- [CL98] S. Ciliberto and C. Laroche, *An experimental test of the Gallavotti-Cohen fluctuation theorem*, Journal de Physique IV (Disorder and Chaos) France **8** (1998), Pr6–215.
- [CM04] E. G. D. Cohen and D. Mauzerall, *A note on the Jarzynski equality*, Journal of Statistical Mechanics : Theory and Experiment P07006 (2004).
- [Coh95] E. G. D. Cohen, *Transport coefficients and Lyapunov exponents*, Physica A **213** (1995), 293.
- [Coh97] ———, *Dynamical ensembles in statistical mechanics*, Physica A **240** (1997), 43.
- [CP42] H. B. G. Casimir and D. Polder, *The influence of retardation on the London-van der Waals forces*, Physical Review **73** (1942), no. 4, 360.
- [CR04] A. Crisanti and F. Ritort, *Intermittency of glassy relaxation and the emergence of a non-equilibrium spontaneous measure in the aging regime*, Europhysics Letters **66** (2004), no. 2, 253, cond-mat/0307554.
- [Cro98] G. E. Crooks, *Nonequilibrium measurements of free energy differences for microscopically reversible Markovian systems*, Journal of Statistical Physics **90** (1998), no. 5-6, 1481.
- [Cro99] ———, *Entropy production fluctuation theorem and nonequilibrium work relation for free energy*, Physical Review E **60** (1999), no. 3, 2721.
- [Cro00] ———, *Path-ensemble averages in systems driven far from equilibrium*, Physical Review E **61** (2000), no. 3, 2361.
- [CRW⁺04] D. M. Carberry, J. C. Reid, G. M. Wang, E. M. Sevick, D. J. Searles, and D. Evans, *Fluctuations and irreversibility : an experimental demonstration of a second-law-like theorem using a colloidal particule held in an optical trap*, Physical Review Letters **92** (2004), no. 14, 140601–1.
- [CVJ03] J. Casas-Vázquez and D. Jou, *Temperature in non-equilibrium states : a review of open problems and current proposals*, Reports on Progress in Physics **66** (2003), 1937.
- [Dar58] S. Darlington, *Linear least-squares smoothing and prediction, with applications*, The Bell System Technical Journal **37** (1958), 1221.
- [Dav52] R. C. Davis, *On the theory of prediction of nonstationary stochastic processes*, Journal of Applied Physics **23** (1952), no. 9, 1047.
- [DBCP04] F. Douarche, L. Buisson, S. Ciliberto, and A. Petrosyan, *A simple noise subtraction technique*, Review of Scientific Instruments **75** (2004), no. 12, 5084, physics/0406055 (2004).
- [DBF⁺89] J.-P. Durandeau, P. Bramand, P. Faye, A. Grillet, and G. Thomassier, *Mécanique*, McGraw-Hill, 1989.
- [DCP05] F. Douarche, S. Ciliberto, and A. Petrosyan, *Estimate of the free energy difference in mechanical systems from work fluctuations : experiments and models*, Journal of Statistical Mechanics : Theory and Experiment P09011 (2005), cond-mat/0504465.

- [DCPR05] F. Douarche, S. Ciliberto, A. Petrosyan, and I. Rabbiosi, *An experimental test of the Jarzynski equality in a mechanical experiment*, Europhysics Letters **70** (2005), no. 5, 593, cond-mat/0502395 (2005).
- [Dem70] J. S. Demetry, *A note on the nature of optimality in the discrete Kalman filtering*, IEEE Transactions on Automatic Control **603** (october 1970).
- [Der04] B. Derrida, *Systèmes hors d'équilibre*, cours donné au service de physique théorique du CEN Saclay, printemps 2004, notes de cours rédigées par V. Lecomte (disponibles sur le réseau).
- [DGLR89] B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer, and B. Roulet, *Physique statistique*, Hermann, 1989.
- [dGM84] S. R. de Groot and P. Mazur, *Non-equilibrium thermodynamics*, Dover Publications, 1984, republication of the 1962 ed. (North-Holland).
- [Dor99] J. R. Dorfman, *An introduction to chaos in nonequilibrium statistical mechanics*, Cambridge University Press, 1999, lecture notes in physics vol. 14.
- [DW90] W. Denk and W. W. Webb, *Optical measurement of picometer displacements of transparent microscopic objects*, Applied Optics **29** (1990), no. 16, 2382.
- [ECM90] D. J. Evans, E. G. D. Cohen, and G. P. Morris, *Viscosity of a simple fluid from its maximal Lyapunov exponents*, Physical Review A **42** (1990), 5990.
- [ECM93] ———, *Probability of second law violations in shearing steady states*, Physical Review Letters **71** (1993), no. 15, 2401.
- [EE02] P. Ehrenfest and T. Ehrenfest, *The conceptual foundations of the statistical approach in mechanics*, Dover Publications, 2002, republication of the 1959 ed. (Cornell University Press) ; the work was first published in German by B. G. Teubner (Leipzig, 1912) as no.6 of vol.IV:2:II of the Encyklopädie Der Mathematischen Wissenschaften.
- [Ein05a] A. Einstein, *Ist die Trägheit eines Körpers von seinem Energieinhalt abhängig ?*, Annalen der Physik **18** (1905), 639, reprinted in Stachel et al. (1989).
- [Ein05b] ———, *Zur Elektrodynamik bewegter Körper*, Annalen der Physik **17** (1905), 549, reprinted in Stachel et al. (1989).
- [Ein06] ———, *Das Prinzip von der Erhaltung der Schwerpunktsbewegung und die Trägheit der Energie*, Annalen der Physik **20** (1906), 627, reprinted in Stachel et al. (1989).
- [Ein07] ———, *Bemerkungen zu der Notiz von Hrn. Paul Ehrenfest : "Die Translation deformierbarer elektronen und der Flächensatz"*, Annalen der Physik **23** (1907), 206, reprinted in Stachel et al. (1989).
- [Ein14] ———, *Méthode pour la détermination de valeurs statistiques d'observations concernant des grandeurs soumises à des fluctuations irrégulières*, Arch. Sci. Phys. et Natur., Sér. 4 **37** (1914), 254.
- [Ein56] ———, *Investigations on the theory of the Brownian movement*, Dover Publications, 1956, ed. with notes by R. Fürth, transl. by A. D. Cowper, republication of the 1926 ed. (Methuen and Co., and A. Einstein).

- [EM90] D. J. Evans and G. P. Morris, *Statistical mechanics of nonequilibrium fluids*, Academic Press, 1990, out of print, available online.
- [ER85] J.-P. Eckmann and D. Ruelle, *Ergodic theory of chaos and strange attractors*, Reviews of Modern Physics **57** (1985), no. 3, 617.
- [ES94] D. J. Evans and D. Searles, *Equilibrium microstates which generate the second law violating steady states*, Physical Review E **50** (1994), 1645.
- [ES02] ———, *The fluctuation theorem*, Advances in Physics **51** (2002), no. 7, 1529.
- [Ets02] Ets-Lindgren, *RF shielded enclosures, modular shielding system series 81TM documentation*, 2002.
- [Far04] J. Farago, *Power fluctuations in stochastic models of dissipative systems*, Physica A **331** (2004), no. 1-2, 69.
- [Fel66] W. Feller, *An introduction to probability theory and its applications vol. 2*, John Wiley & Sons, 1966.
- [Fel68] ———, *An introduction to probability theory and its applications vol. 1*, 3rd ed., John Wiley & Sons, 1968.
- [Fer80] J. D. Ferry, *Viscoelastic properties of polymers*, John Wiley & Sons, 1980.
- [Fey72] R. P. Feynman, *Statistical mechanics : a set of lectures*, Addison-Wesley, 1972, originally published in 1972 as part of the frontiers in physics series vol. 36 (W. A. Benjamin).
- [FGV01] G. Falkovich, K. Gawędzki, and M. Vergassola, *Particles and fields in fluid turbulence*, Reviews of Modern Physics **73** (2001), 913.
- [FM04] K. Feitosa and N. Menon, *Fluidized granular medium as an instance of the fluctuation theorem*, Physical Review Letters **92** (2004), no. 16, 164301–1.
- [Fon05] Fondis Electronic, *Active vibration isolation documentation*, 2005.
- [FTN95] H. Fujimoto, M. Tanaka, and K. Nakayama, *Noise reduction in an optical interferometer for picometer measurements*, IEEE Transactions on Instrumentation and Measurements **44** (1995), no. 2, 471.
- [FYH⁺03] A. M. Fennimore, T. D. Yuzvinsky, W.-Q. Han, M. S. Fuhrer, J. Cumings, and A. Zettl, *Rotational actuators based on carbon nanotubes*, Nature **424** (2003), 408.
- [Gal99a] G. Gallavotti, *Fluctuations patterns and conditionnal reversibility in nonequilibrium systems*, Annales de l'Institut Henri Poincaré **70** (1999), 429, chaos-dyn/9703007 (1997).
- [Gal99b] ———, *Statistical mechanics : a short treatise*, Springer-Verlag, 1999, texts and monographs in physics (available online).
- [Gal05] ———, *private communication*, séminaire du laboratoire de physique de l'ENS Lyon, avril 2005.
- [Gar94] C. W. Gardiner, *Handbook of stochastic methods*, Springer-Verlag, 1994.
- [Gaw05] K. Gawędzki, *private communication*, Laboratoire de Physique de l'ENS Lyon, mai 2005, *On Jarzynski and Crooks equalities for Langevin dynamics* (draft note).

- [GC95a] G. Gallavotti and E. G. D. Cohen, *Dynamical ensembles in nonequilibrium ensembles*, Physical Review Letters **74** (1995), no. 14, 2694.
- [GC95b] ———, *Dynamical ensembles in stationary states*, Journal of Statistical Physics **80** (1995), 931.
- [GC98] ———, *Fluctuation theorem for stochastic dynamics*, Journal of Physics A : Mathematical and General **31** (1998), 3719.
- [GC05] N. Garnier and S. Ciliberto, *Nonequilibrium fluctuations in a resistor*, Physical Review E **71** (2005), no. 6, 060101–1, cond-mat/0407574 (2004).
- [GF63] I. M. Gelfand and S. V. Fomin, *Calculus of variations*, Prentice-Hall, 1963.
- [Gib81] J. W. Gibbs, *Elementary principles in statistical mechanics*, Ox Bow Press, 1981, réimpression de l'éd. de 1902 (Yale University Press), trad. française : *Principes élémentaires de mécanique statistique* (Hermann, 1926) ; voir aussi *The scientific papers of J. W. Gibbs* (Dover Publications, 1961).
- [Gil92] Daniel T. Gillespie, *Markov processes : an introduction for physical scientists*, Academic Press, 1992.
- [Gil93] ———, *Fluctuation and dissipation in Brownian motion*, American Journal of Physics **61** (1993), no. 12, 1077.
- [Gil96] ———, *The mathematics of Brownian motion and Johnson noise*, American Journal of Physics **64** (1996), no. 3, 225.
- [Gol80] H. Goldstein, *Classical mechanics*, 2nd ed., Addison-Wesley, 1980.
- [Gol01] S. Goldstein, *Boltzmann's approach to statistical mechanics*, cond-mat/0105242 (2001).
- [Goo] Goodfellow, *Catalogue et documentations* (disponibles sur le réseau).
- [GRB03] J. Gore, F. Ritort, and C. Bustamante, *Bias and error in estimates of equilibrium free-energy differences from nonequilibrium measurements*, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America **100** (2003), no. 22, 12564.
- [GRS04] G. Gallavotti, L. Rondoni, and E. Segre, *Lyapunov spectra and nonequilibrium ensembles equivalence in 2D fluid mechanics*, Physica D **187** (2004), 338.
- [Haa55] D. Ter Haar, *Foundations of statistical mechanics*, Reviews of Modern Physics **27** (1955), no. 3, contient toutes les références historiques, notamment celles de Boltzmann, Clausius, Loschmidt, Maxwell et Zermelo.
- [Hec80] E. Hecht, *Optique : cours et problèmes*, McGraw-Hill, 1980, Série Schaum.
- [HHZ95] T. Halpin-Healy and Y.-C. Zhang, *Kinetic roughening phenomena, stochastic growth, directed polymers and all that : aspects of multidisciplinary statistical mechanics*, Physics Report **254** (1995), 215.
- [Hoo85] W. G. Hoover, *Canonical dynamics : equilibrium phase-space distributions*, Physical Review A **31** (1985), no. 3, 1695.
- [Hoo86] ———, *Molecular dynamics*, Springer-Verlag, 1986, lecture notes in physics vol. 256.

- [Hua63] K. Huang, *Statistical mechanics*, John Wiley & Sons, 1963.
- [Hum01] G. Hummer, *Fast-growth thermodynamic integration : error and efficiency analysis*, Journal of Chemical Physics **114** (2001), no. 117, 7330.
- [Int03a] Integrated Dynamics Engineering, *Active and passive isolation modules documentation*, 2003.
- [Int03b] Integrated Dynamics Engineering, *Vibration-free workstations documentation*, 2003.
- [Int03c] Integrated Dynamics Engineering, *Workstations for laser-optical experiments*, 2003.
- [IZ80] C. Itzykson and J.-B. Zuber, *Quantum field theory*, McGraw-Hill, 1980.
- [Jac98] J. D. Jackson, *Classical electrodynamics*, 3rd ed., John Wiley & Sons, 1998.
- [Jar97a] C. Jarzynski, *Equilibrium free-energy differences from nonequilibrium measurements : a master-equation approach*, Physical Review E **56** (1997), no. 5, 5018.
- [Jar97b] ———, *Nonequilibrium equality for free energy differences*, Physical Review Letters **78** (1997), no. 14, 2690.
- [Jar98] ———, *Equilibrium free energies from nonequilibrium processes*, Acta Polonica B **29** (1998), 1609.
- [Jar99] ———, *Microscopic analysis of Clausius-Duhem processes*, cond-mat/9802249 (1999).
- [Jar00] ———, *Hamiltonian derivation of a detailed fluctuation theorem*, Journal of Statistical Physics **98** (2000), no. 1-2, 77.
- [Jar02] ———, *Targeted free energy perturbation*, Physical Review E **65** (2002), 046122–1.
- [Jar04] ———, *Nonequilibrium work theorem for a system strongly coupled to a thermal environment*, Journal of Statistical Mechanics : Theory and Experiment P09005 (2004).
- [JM99] C. Jarzynski and O. Mazonka, *Feynman's ratchet and pawl : an exactly solvable model*, Physical Review E **59** (1999), no. 6, 6448.
- [Joh28] J. B. Johnson, *Thermal agitation of electricity in conductors*, Physical Review **32** (1928), 97.
- [JP03] J. Jacod and P. Protter, *L'essentiel en théorie des probabilités*, Cassini, 2003, trad. française de *Probability essentials*, 2nd ed. (Springer-Verlag, 2003).
- [JW04] C. Jarzynski and D. K. Wójcik, *Classical and quantum fluctuation theorems for heat exchange*, Physical Review Letters **92** (2004), no. 23, 230602–1.
- [Kai68] T. Kailath, *An innovations approach to least-squares estimation part I : linear filtering in additive white noise*, IEEE Transactions on Automatic Control **AC-13** (1968), no. 6, 646.
- [Kal60] R. E. Kalman, *A new approach to linear filtering and prediction problems*, Journal of Basic Engineering, Transactions of the American Society of Mechanical Engineers, Series D **82** (1960), 35.

- [Kap31] E. Kappler, *Versuche zur Messung der Avogadro-Loschmidtschen Zahl aus der Brownschen Bewegung einer Drehwaage*, Annalen der Physik **11** (1931), 233.
- [KB61] R. E. Kalman and R. S. Bucy, *New results in linear filtering and prediction theory*, Journal of Basic Engineering, Transactions of the American Society of Mechanical Engineers, Series D **38** (1961), 95.
- [Khi49] A. I. Khinchin, *Mathematical foundations of statistical mechanics*, Dover Publications, 1949.
- [Kit96] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, 7th ed., John Wiley & Sons, 1996.
- [KIUH65] R. Kubo, H. Ichimura, T. Usui, and N. Hashitsume, *Statistical mechanics : an advanced course with problems and solutions*, North-Holland, 1965, 5th printing, 1978.
- [KTH98a] R. Kubo, M. Toda, and N. Hashitsume, *Statistical physics I : equilibrium statistical mechanics*, 2nd ed., Springer-Verlag, 1998, series in solid-state sciences vol. 30.
- [KTH98b] ———, *Statistical physics II : nonequilibrium statistical mechanics*, 2nd ed., Springer-Verlag, 1998, series in solid-state sciences vol. 31.
- [Kur98] J. Kurchan, *Fluctuation theorem for stochastic dynamics*, Journal of Physics A : Mathematical and General **31** (1998), 3719, cond-mat/9709304.
- [Kur01] ———, *A quantum fluctuation theorem*, cond-mat/0007360 (2001).
- [Lam45] H. Lamb, *Hydrodynamics*, 6th ed., Dover Publications, 1945, republication of the 1932 ed. (Cambridge University Press).
- [Lan08] P. Langevin, *Sur la théorie du mouvement brownien*, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences **146** (1908), 530.
- [Lan50] ———, *Œuvres scientifiques de Paul Langevin*, CNRS, 1950.
- [LDS⁺02] J. Liphardt, S. Dumont, S. B. Smith, I. Ticono Jr., and C. Bustamante, *Equilibrium information from nonequilibrium measurements in an experimental test of Jarzynski's equality*, Science **296** (2002), 1832.
- [Leb93] J. L. Lebowitz, *Boltzmann's entropy and time's arrow*, Physics Today **46** (september 1993), 32.
- [Leb95] ———, *Microscopic reversibility and macroscopic behavior : physical explanations and mathematical derivations*, in *25 years of non-equilibrium statistical mechanics*, Proceedings of the Sitges Conference in Barcelona, Spain (1994), lecture notes in physics vol. 445, ed. by J. J. Brey, J. Marro, J. M. Rubi and M. San Miguel, 1 (Springer-Verlag, 1995).
- [Leb99] ———, *Statistical mechanics : a selective review of two central issues*, Reviews of Modern Physics **71** (1999), no. 2, S346.
- [Lee56] A. B. Lees, *Interpolation and extrapolation of sampled data*, Transactions of the Institute of Radio Engineers – Information Theory **IT-2** (1956), 173.
- [Lem02] Don S. Lemons, *An introduction to stochastic processes in physics, containing "on the theory of Brownian motion", transl. by A. Gythiel*, The Johns Hopkins University Press, 2002.

- [Lif81] J. Lifermann, *Les principes du traitement statistique du signal I : les méthodes classiques*, Masson et C^{ie}, 1981.
- [LK00] J. Lawall and E. Kessler, *Michelson interferometry with 10 pm accuracy*, Review of Scientific Instruments **71** (2000), no. 7, 2669.
- [LL75] L. Landau and E. Lifchitz, *Mécanique quantique*, 3^{ème} ed., Editions Mir Moscou, 1975.
- [LL82] ———, *Mécanique*, 4^{ème} ed., Editions Mir Moscou, 1982.
- [LL84] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Electrodynamics of continuous media*, 2nd ed., Butterworth-Heinemann, 1984.
- [LL86] ———, *Theory of elasticity*, 3rd ed., Butterworth-Heinemann, 1986.
- [LL89] L. Landau and E. Lifchitz, *Théorie des champs*, 4^{ème} ed., Editions Mir Moscou, 1989.
- [LL94] ———, *Physique statistique*, 4^{ème} ed., Editions Mir Moscou, 1994.
- [Los01] G. Losurdo, *Inertial control of the mirror suspensions of the VIRGO interferometer for gravitational wave detection*, Review of Scientific Instruments **72** (2001), no. 9, 3653.
- [LP73] J. L. Lebowitz and O. Penrose, *Modern ergodic theory*, Physics Today **23** (february 1973).
- [LS99] J. Lebowitz and H. Spohn, *A Gallavotti-Cohen type symmetry in the large deviation functional for stochastic dynamics*, Journal of Statistical Physics **95** (1999), 333, cond-mat/9811220.
- [LT82] G. G. Luther and W. R. Towler, *Redetermination of the Newtonian gravitational constant G* , Physical Review Letters **48** (1982), no. 3, 121.
- [Mae99] C. Maes, *The fluctuation theorem as a Gibbs property*, Journal of Statistical Physics **95** (1999), no. 1-2, 367.
- [Max87] J. Max, *Méthodes et techniques de traitement du signal et applications aux mesures physiques II : appareillages, méthodes nouvelles, exemples d'applications*, 2^{ème} ed., Masson et C^{ie}, 1987.
- [Maî03] H. Maître, *Le traitement des images*, coll. traitement du signal et de l'image (traité IC2), Lavoisier / Hermès Science Publications, 2003.
- [Mer98] E. Merzbacher, *Quantum mechanics*, 3rd ed., John Wiley & Sons, 1998.
- [Mes95] A. Messiah, *Mécanique quantique*, Dunod, 1995, 2 tomes, réimpression de l'éd. de 1959.
- [MJ99] O. Mazonka and C. Jarzynski, *Exactly solvable model illustrating far-from-equilibrium predictions*, cond-mat/9912121 (1999).
- [MMOP03] M. Misiti, Y. Misiti, G. Oppenheim, and J.-M. Poggi, *Les ondelettes et leurs applications*, coll. traitement du signal et de l'image (traité IC2), Lavoisier / Hermès Science Publications, 2003.
- [MRW91] N. G. McGrum, B. E. Read, and G. Williams, *Anelastic and dielectric effects in polymeric solids*, Dover Publications, 1991, republication of the 1967 ed. (John Wiley & Sons).

- [Muk03] S. Mukamel, *Quantum extension of the Jarzynski relation : analogy with stochastic dephasing*, Physical Review Letters **90** (2003), no. 17, 170604–1.
- [Nel67] E. Nelson, *Dynamical theories of Brownian motion*, Princeton University Press, 1967, épuisé, disponible sur le réseau à l'adresse suivante : <http://www.math.princeton.edu/~nelson/books.html>.
- [Nom54] M. G. Nomarski, *Microinterféromètre à ondes polarisées*, Journal de Physique Le Radium **16** (1954), 9S.
- [Nom56] ———, *Remarques sur le fonctionnement d'une classe de dispositifs interférentiels à polarisation. Présentations de quelques expériences nouvelles*, Journal de Physique Le Radium **17** (1956), 1S.
- [Nos84] S. Nosé, *A unified formulation of the constant temperature molecular-dynamics methods*, Journal of Chemical Physics **81** (1984), no. 1, 511.
- [NW55] M. G. Nomarski and A. R. Weill, *Application à la métallographie des méthodes interférentielles à deux ondes polarisées*, Revue de Métallurgie **52** (1955), 121.
- [Nyq28] H. Nyquist, *Thermal agitation of electric charge in conductors*, Physical Review **32** (1928), 110.
- [OR94] H. Ohanian and R. Ruffini, *Gravitation and spacetime*, 2nd ed., W. W. Norton & Company, 1994.
- [Pap84] A. Papoulis, *Signal analysis*, McGraw-Hill, 1984.
- [Pap91] ———, *Probability, random variables and stochastic processes*, 3rd ed., McGraw-Hill, 1991.
- [Pei38] R. Peierls, *On a minimum property of the free energy*, Physical Review **54** (1938), 918.
- [Per08] J. Perrin, *L'agitation moléculaire et le mouvement brownien*, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences **146** (1908), 967.
- [Per50] ———, *Œuvres de Jean Perrin*, CNRS, 1950.
- [Per70] ———, *Les atomes*, Editions Gallimard, 1970, trad. anglaise : *Atoms* (Van Nostrand, Princeton, 1916).
- [PF02] E. Puppini and V. Fratello, *Vibration isolation with magnet springs*, Review of Scientific Instruments **73** (2002), no. 11, 4034.
- [PP62] W. K. H. Panofsky and M. Phillips, *Classical electricity and magnetism*, 2nd ed., Addison-Wesley, 1962.
- [Pér61] J.-P. Pérez, *Mécanique physique*, Masson et C^{ie}, 1961.
- [RC03] F. Ritort and A. Crisanti, *Violation of the fluctuation-dissipation theorem in glassy systems : basic notions and the numerical evidence*, Journal of Physics A : Mathematical and General (2003), R181, cond-mat/0212490.
- [RCR03] F. Rao, A. Crisanti, and F. Ritort, *Frequency-domain study of relaxation in a spin glass model for the structural glass transition*, Europhysics Letters **62** (2003), no. 6, 869.
- [Rit03a] F. Ritort, *Stimulated and spontaneous relaxation in glassy systems*, cond-mat/0311370 (2003).

- [Rit03b] ———, *Universal dependence of the fluctuation-dissipation ratio on the transition rates in trap models*, Journal of Physics A : Mathematical and General **36** (2003), no. 43, 10791.
- [Rit03c] ———, *Work fluctuations and transient violations of the second law : perspectives in theory and experiments*, Séminaire Poincaré **2** (2003), 63, séminaire du laboratoire de physique de l'ENS Lyon (décembre 2003).
- [Rit04a] ———, *Spontaneous relaxation in generalized oscillator models with glassy dynamics*, Journal of Physical Chemistry B **108** (2004), no. 21, 6893.
- [Rit04b] ———, *Work and heat fluctuations in two-state systems : a trajectory thermodynamics formalism*, Journal of Statistical Mechanics : Theory and Experiment P10016 (2004).
- [RMG89] D. Rugar, H. J. Mamin, and P. Guethner, *Improved fiber-optic interferometer for atomic force microscopy*, Applied Physics Letters **55** (1989), no. 25, 2588.
- [Roc71] Y. Rocard, *Dynamique générale des vibrations*, 4^{ème} ed., Masson et C^{ie}, 1971.
- [Rue76] D. Ruelle, *Measure associated with axiom-A attractors*, American Journal of Mathematics **98** (1976), no. 3, 619.
- [Rue80] ———, *Measures describing a turbulent flow*, Annals of the New York Academy of Sciences **357** (1980), 1.
- [Rue89] ———, *Chaotic evolution and strange attractors*, Cambridge University Press, 1989, ed. by S. Isola and Lezioni Lincee.
- [Rue91] ———, *Hasard et chaos*, Editions Odile Jacob, 1991, trad. anglaise : *Chance and chaos* (Princeton University Press, 1991).
- [Rue01] ———, *A departure from equilibrium*, Nature **414** (2001), 263.
- [Rue04] ———, *Conversations on nonequilibrium physics with an extraterrestrial*, Physics Today **57** (2004), no. 5, 48.
- [SA89] C. Schönenberger and S. F. Alvarado, *A differential interferometer for force microscopy*, Review of Scientific Instruments **60** (1989), no. 10, 3131.
- [SCRS89] J. Stachel, D. C. Cassidy, J. Renn, and R. Schulmann, *The collected papers of Albert Einstein vol. 2 : the Swiss years, writings 1900-1909*, Princeton University Press, 1989.
- [SF58] M. Shinbrot and M. Field, *Optimization of time-varying linear systems with nonstationary inputs*, Transactions of the American Society of Mechanical Engineers **80** (1958), 457.
- [Sin61] Ya. G. Sinai, *Geodetic fluxes on compact surfaces of negative curvature*, Doklady Akademii Nauk SSSR **136** (1961), no. 3, 549.
- [Sin62] ———, *Weak isomorphism of transformations having an invariant measure*, Doklady Akademii Nauk SSSR **147** (1962), no. 4, 797.
- [Sin77] ———, *Lectures in ergodic theory*, Princeton University Press, 1977, lecture notes in mathematics.

- [SJ67] A. P. Sage and G. W. Masters Jr., *Least-squares curve fitting and discrete optimum fitting*, IEEE Transactions on Education **E-10** (1967), no. 1, 29.
- [TK83] C. Tsai and L. Kurz, *An adaptive robustizing approach to Kalman filtering*, Automatica **19** (1983), no. 3, 279.
- [UO30] G. E. Uhlenbeck and L. S. Ornstein, *On the theory of Brownian motion*, Physical Review **36** (1930), 823, reprinted in Wax (1954).
- [vK92] N. G. van Kampen, *Stochastic processes in physics and chemistry*, North-Holland, 1992.
- [vS06] M. von Smoluchowski, *Zur kinetischen Theorie der Brownschen Molekularbewegung und der Suspensionen*, Annalen der Physik **21** (1906), 756.
- [vZC03a] R. van Zon and E. G. D. Cohen, *Extension of the fluctuation theorem*, Physical Review Letters **91** (2003), no. 11, 110601–1.
- [vZC03b] ———, *Stationary and transient work-fluctuation theorems for a dragged Brownian particle*, Physical Review E **67** (2003), 046102–1.
- [vZCC04] R. van Zon, S. Ciliberto, and E. G. D. Cohen, *Power and heat fluctuation theorems for electric circuits*, Physical Review Letters **92** (2004), no. 13, 130601–1.
- [Wan87] G. H. Wannier, *Statistical physics*, Dover Publications, 1987, republication of the 1966 ed. (John Wiley & Sons).
- [Wax54] N. Wax, *Selected papers on noise and stochastic processes*, Dover Publications, 1954.
- [Wie42] N. Wiener, *The extrapolation, interpolation, and smoothing of stationary time series*, Report of the Services 19, Research Project DIC-6037, MIT (1942), publié dans le livre du même auteur, même titre (John Wiley & Sons, 1949).
- [WS75] W. Weaver and C. E. Shannon, *Théorie mathématique de la communication*, Retz – C.E.P.L., 1975, coll. les classiques des sciences humaines, trad. française de *The mathematical theory of communication* (the Board of Trustees of the University of Illinois, 1949); tiré de l'article fondateur de C. E. Shannon : *A mathematical theory of communication*, The Bell System Technical Journal **27**, pp 379-423 & 623-656 (1948).
- [WSM⁺02] G. M. Wang, E. M. Sevick, E. Mittag, D. J. Searles, and D. Evans, *Experimental demonstration of violations of the second law of thermodynamics for small systems and short time scales*, Physical Review Letters **89** (2002), no. 5, 050601–1.
- [WU45] M. C. Wang and G. E. Uhlenbeck, *On the theory of Brownian motion II*, Reviews of Modern Physics **17** (1945), 323, reprinted in Wax (1954).
- [ZCK05] F. Zamponi, L. F. Cugliandolo, and J. Kurchan, *Fluctuation theorem for non-equilibrium relaxational systems driven by external forces*, Journal of Statistical Mechanics : Theory and Experiment P09013 (2005), cond-mat/0504750.
- [Zer32] F. Zernike, *Die Brownsche Grenze für Beobachtungsreihen*, Zeitschrift für Physik **79** (1932), 516.

- [ZR50] L. A. Zadeh and J. R. Raggazini, *An extension of Wiener's theory of prediction*, Journal of Applied Physics **21** (1950), 645.
- [ZR52] ———, *Optimum filters for the detection of signals in noise*, Proceedings of the Institute of Radio Engineers **40** (1952), 1223.
- [ZRA04] F. Zamponi, G. Ruocco, and L. Angelani, *Fluctuations of entropy production in the isokinetic ensemble*, Journal of Statistical Physics **115** (2004), 1655.
- [ZW02a] D. M. Zuckerman and T. B. Woolf, *Overcoming finite-sampling errors in fast-switching free-energy estimates : extrapolative analysis of a molecular system*, Chemical Physics Letters **351** (2002), 445.
- [ZW02b] ———, *Theory of a systematic computational error in the free energy differences*, Physical Review Letters **89** (2002), no. 18, 180602–1.
- [ZW03] ———, *Systematic finite-sampling inaccuracy in the free energy differences and other nonlinear quantities*, Journal of Statistical Physics **114** (2003), no. 5-6, 1303.

Résumé

Ce travail propose une étude expérimentale au niveau fondamental des *fluctuations du travail et de la chaleur dans des systèmes mécaniques hors d'équilibre*, en vue de valider les approches théoriques récentes sur le sujet dues à Jarzynski, Crooks, Gallavotti, Cohen, van Zon et leurs collaborateurs. Dans un premier chapitre, nous introduisons ces nouveaux concepts et motivons la nécessité de réaliser des expériences afin de tester ces nouveaux résultats.

Le second chapitre est consacré aux principes ainsi qu'à la réalisation du dispositif de mesure : un interféromètre différentiel inspiré de la technique de Nomarski, permettant de mesurer les déplacements thermiques sub-nanométriques de petits oscillateurs mécaniques dissipatifs. Un troisième chapitre détaille le principe ainsi que la réalisation d'une technique de réduction du bruit originale s'inspirant du filtrage de Wiener, dans le but de s'affranchir du bruit environnemental transmis aux systèmes considérés.

Dans les deux derniers chapitres, nous étudions expérimentalement et théoriquement les fluctuations du travail ainsi que de la production de chaleur de petits oscillateurs mécaniques dissipatifs portés dans des états hors d'équilibre.

Mots-clefs : mécanique statistique hors d'équilibre, théorèmes de fluctuation, processus stochastiques, dynamique de Langevin, théorème fluctuation-dissipation, interférométrie subnanométrique, interférométrie différentielle.

Abstract

This thesis presents an experimental study of *work and heat fluctuations of mechanical systems driven out of equilibrium*. The aim is to test recent theoretical approaches mainly due to Jarzynski, Crooks, Gallavotti, Cohen, van Zon and coworkers. In a first chapter, we introduce these new results and motivate the need for performing experiments to test them.

The second chapter is dedicated to the principles and to the experimental apparatus and device : a differential interferometer, inspired from the Nomarski technique, allows us to measure the thermal sub-nanometric displacements of mechanical dissipative oscillators. A third chapter is dedicated to the principle and to the setup of a new denoising technique inspired from Wiener's filtering. This technique allows us to strongly reduce the environmental noise transmitted to the experimental systems of interest.

In the last two chapters, we experimentally and theoretically study work and heat production thermal fluctuations of small mechanical dissipative oscillators driven out of equilibrium.

Keywords : nonequilibrium statistical mechanics, fluctuation theorems, stochastic processes, Langevin dynamics, fluctuation-dissipation theorem, subnanometric interferometry, differential interferometry.