



**HAL**  
open science

# Fluctuations dans les systèmes hors d'équilibre

Sylvain Joubaud

► **To cite this version:**

Sylvain Joubaud. Fluctuations dans les systèmes hors d'équilibre. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Ecole normale supérieure de lyon - ENS LYON, 2008. Français. NNT: . tel-00316170

**HAL Id: tel-00316170**

**<https://theses.hal.science/tel-00316170>**

Submitted on 3 Sep 2008

**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.

N° d'ordre : 463

N° attribué par la bibliothèque : 07ENSL0 463

# THÈSE

en vue d'obtenir le grade de

**Docteur de l'Université de Lyon - École Normale Supérieure de Lyon**  
**spécialité : Physique**

**Laboratoire de Physique**

**Ecole doctorale de Physique**

présentée et soutenue publiquement le Lundi 23 Juin 2008

par Monsieur SYLVAIN JOUBAUD

---

**Fluctuations dans les systèmes hors d'équilibre**

---

Directeur de thèse : Monsieur Nicolas Garnier

Après avis de la commission d'examen formée de :

Monsieur Sergio CILIBERTO	membre
Monsieur Vincent CROQUETTE	rapporteur
Madame Leticia CUGLIANDOLO	rapporteur
Monsieur Nicolas GARNIER	membre
Monsieur Christian VAN DEN BROECK	membre



*À ma famille,*



# Remerciement

Mon choix d'effectuer ma thèse au sein de l'ENS est venu suite à un stage de M1 dans ce laboratoire, étudiant les fluctuations de puissance injectée dans un écoulement turbulent de type de Von Karman. Ce stage dirigé par Nicolas Garnier et Sergio Ciliberto m'a donné envie de faire un travail expérimental en physique statistique hors-équilibre sous leur direction.

Mes premiers mots sont dirigés vers mon directeur de thèse Nicolas pour le soutien et l'encadrement apportés. Il a su me guider tout au long de cette thèse, me laissant prendre un grand nombre d'initiatives tout en restant très disponible.

Un grand merci également à Sergio. De par son enthousiasme, sa culture scientifique, ses nombreuses idées, il a su m'orienter dans les bonnes directions étant ainsi pour beaucoup dans les résultats de ma thèse. Je lui dois une grande partie des connaissances acquises au cours de ces trois années.

Je suis très reconnaissant envers Artyom pour sa patience et pour m'avoir fait partager ses grandes compétences expérimentales que ce soit pour les mesures optiques ou pour la fabrication des cellules de cristaux liquides.

Comme tout travail expérimental, il n'aurait jamais été le même sans l'apport de l'atelier mécanique et notamment, Marc, Franck et Denis. De même, comment ne pas remercier nos deux secrétaires, Nadine et Laurence ?

Merci à Peter Holdsworth, Jean-François Pinton et Krzysztof Gawedzki d'avoir consacré un peu de leur temps pour me faire partager leurs connaissances sur différents aspects théoriques que j'ai tenté d'aborder.

J'ai énormément apprécié travailler dans ce laboratoire et son ambiance me manquera, que ce soit dans l'équipe de foot des hell's angels ou lors des pauses au coin café. En particulier, je voudrais remercier Eric et Thierry ; cela me manquera de ne plus les taquiner régulièrement. Merci aussi à Angel, Antoine, Karol, Hervé, Thibault, Valérie, Alain, Jalal, Nicolas, Romain, Yoann, Mickaël, François, Pierre, Ludovic, Emmanuel, Ludovic, Seb, Maïté, Vincent, et aux trois stagiaires ayant travaillé avec moi, Aude, Guillaume et Baptiste.

D'un point de vue plus personnel, je voudrais sincèrement remercier pour leur amitié hors-classe Gautier, Solène, Flank et Gd Gui de m'avoir énormément soutenu. Un dernier petit mot pour dire que j'ai une petite pensée pour Thieu, Dan, Sophie, Tom, Sophie, Xav, Cat, Stéphane, Séverine, JC et que ceux que j'ai oubliés m'en excuse.

Pour finir, j'exprime ma gratitude envers Leticia Cugliandolo et Vincent Croquette pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ma thèse ainsi qu'à Christian Van den Broeck d'avoir présidé ce jury.



# Table des matières

Introduction	1
<b>I Théorèmes de Fluctuation dans les systèmes stochastiques</b>	<b>3</b>
<b>1 Équilibre et hors-équilibre : approche phénoménologique</b>	<b>5</b>
1.1 Système hors-équilibre	6
1.1.1 Exemple	6
1.1.2 Description d'une expérience simple	6
1.2 Fluctuations d'équilibre	7
1.2.1 Équations de Langevin	7
1.3 Théorème de Fluctuation-Dissipation	8
1.3.1 Réponse linéaire	9
1.3.2 Théorème de Fluctuation-Dissipation (FDT)	10
1.3.3 Bilan d'énergie, premier principe, second principe	11
1.4 Théorèmes de Fluctuation	13
1.4.1 Relations de Fluctuation	13
1.4.2 Relations de Fluctuation et équation de Langevin	15
1.4.3 Production d'entropie totale	17
1.5 Conclusion	20
<b>2 Étude expérimentale du pendule de torsion</b>	<b>23</b>
2.1 Réalisation du système expérimental	24
2.1.1 Description et modélisation de l'oscillateur	24
2.1.2 Amplitude des fluctuations et rapport signal sur bruit	27
2.1.3 Interférométrie à contraste de phase	28
2.1.4 Fluctuations angulaires du pendule de torsion	35
2.1.5 Couple externe : dispositif et calibration	38
2.1.6 Bilan d'énergie	40
2.2 États d'équilibre	42
2.2.1 Cas sans forçage	42
2.2.2 Cas d'un forçage constant	42
2.3 État transitoire	44
2.3.1 Valeurs moyennes	45
2.3.2 Fluctuations du travail	46
2.3.3 Fluctuations de la chaleur	46
2.4 État stationnaire : forçage sinusoïdal	48

2.4.1	Fluctuations du travail . . . . .	48
2.4.2	Fluctuations de la chaleur . . . . .	50
2.4.3	Fluctuations de la production d'entropie totale . . . . .	52
2.5	Conclusion . . . . .	54
<b>3</b>	<b>Étude théorique du pendule de torsion</b>	<b>57</b>
3.1	Hypothèses . . . . .	58
3.1.1	Comportement moyen . . . . .	58
3.1.2	Fluctuations . . . . .	59
3.1.3	Bilan . . . . .	61
3.2	Fluctuations du travail . . . . .	62
3.2.1	Forme de la distribution du travail . . . . .	62
3.2.2	Étude d'un état transitoire . . . . .	64
3.2.3	Étude d'un état stationnaire . . . . .	66
3.3	Fluctuations de la chaleur dissipée . . . . .	69
3.3.1	Cas du forçage linéaire . . . . .	70
3.3.2	Cas du forçage sinusoïdal . . . . .	73
3.4	Entropie totale . . . . .	75
3.4.1	Cas de l'équilibre . . . . .	75
3.4.2	Forçage sinusoïdal . . . . .	76
3.5	Conclusion . . . . .	78
	<b>Conclusions et perspectives</b>	<b>79</b>
<b>II</b>	<b>Fluctuations au point critique</b>	<b>81</b>
<b>4</b>	<b>Grandeurs globales au voisinage d'un point critique</b>	<b>83</b>
4.1	Fluctuations de grandeurs globales fortement corrélées . . . . .	85
4.1.1	Grandeurs globales . . . . .	85
4.1.2	Distribution Gumbel généralisée (GG) . . . . .	86
4.2	Introduction à la transition de Fréedericksz . . . . .	88
4.2.1	Description de la transition . . . . .	88
4.2.2	Mise en équation de la transition de Fréedericksz . . . . .	90
4.3	La transition de Fréedericksz : une transition de phase du second ordre . . . . .	93
4.3.1	Comportement moyen . . . . .	93
4.3.2	Approximation pour $V$ proche de $V_c$ . . . . .	95
4.3.3	Comportement dynamique . . . . .	97
4.3.4	Fluctuations . . . . .	97
<b>5</b>	<b>Distributions du paramètre d'ordre</b>	<b>101</b>
5.1	Principe de la mesure . . . . .	102
5.1.1	Propriétés optiques des cristaux liquides . . . . .	102
5.1.2	Déphasage et paramètre d'ordre . . . . .	104
5.2	Résultats expérimentaux : comportement statique et dynamique . . . . .	105
5.2.1	Comportement moyen . . . . .	105
5.2.2	Dynamique des fluctuations . . . . .	108
5.3	Distributions de probabilité . . . . .	109

5.3.1	Forme de la distribution . . . . .	109
5.3.2	Nombre de degrés de liberté effectifs . . . . .	111
5.3.3	Effet du filtrage . . . . .	113
5.4	Conclusion . . . . .	114
<b>6</b>	<b>Viellissement au point critique</b>	<b>117</b>
6.1	Phénomène de vieillissement . . . . .	118
6.1.1	Violation du théorème de Fluctuation-Dissipation . . . . .	118
6.1.2	Principe de l'expérience . . . . .	118
6.2	Approche théorique . . . . .	119
6.2.1	Trempe au point critique . . . . .	120
6.2.2	Relaxation près du point critique . . . . .	122
6.3	Mesure de la fonction réponse . . . . .	123
6.3.1	Principe . . . . .	123
6.3.2	Réalisation à l'équilibre . . . . .	124
6.3.3	Rapport Fluctuation-Dissipation à l'équilibre . . . . .	125
6.4	Viellissement au point critique . . . . .	126
6.4.1	Fonction d'auto-corrélation . . . . .	127
6.4.2	Rapport fluctuation-dissipation . . . . .	128
6.5	Perspectives . . . . .	128
	<b>Conclusions et perspectives</b>	<b>131</b>
<b>A</b>	<b>Description expérimentale de la résistance électrique</b>	<b>133</b>
<b>B</b>	<b>Résumé de la discussion du GDR Phenix (Octobre 2006)</b>	<b>135</b>
<b>C</b>	<b>Distribution de la chaleur dissipée</b>	<b>139</b>
C.1	Forçage linéaire . . . . .	139
C.2	Forçage sinusoïdal . . . . .	142
<b>D</b>	<b>Expression du déphasage pour une lame de cristaux liquides</b>	<b>145</b>



# Introduction

Les nanosciences sont en plein essor depuis une vingtaine d'années et sont actuellement considérées comme un moteur des nouvelles technologies. Celles-ci sont fortement liées à une course à la miniaturisation vers des échelles nanométriques ou, plus généralement, vers des dimensions inférieures au micromètre. Elles possèdent des applications dans de nombreux domaines : biologie, chimie, médecine, informatique, etc. La figure 1 illustre quelques exemples de tels systèmes.

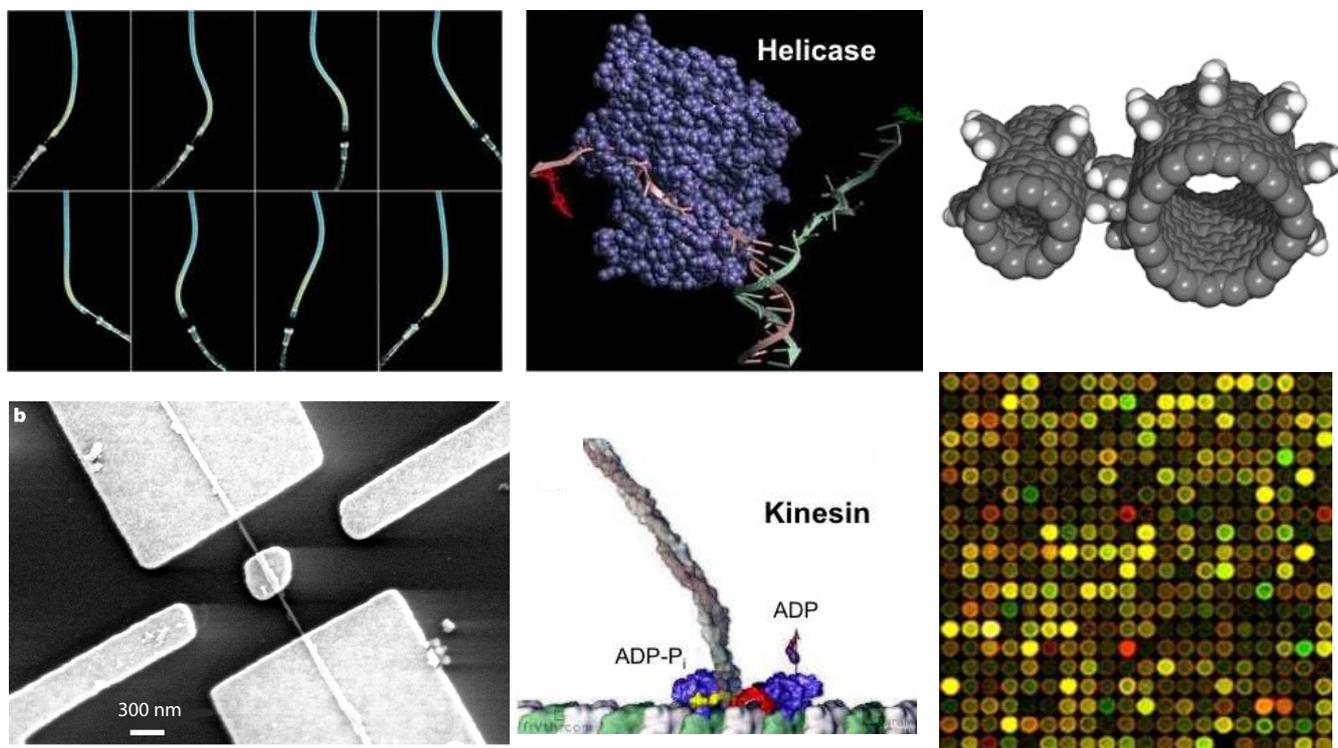


FIG. 1 – Exemples de systèmes de petites tailles dans les nouvelles technologies. À gauche, nous montrons deux types de NEMS (nanoelectromechanical system) : en haut, un générateur de courant alternatif nanométrique [1] et en bas un moteur nanométrique [2]. Au centre, nous avons placé deux exemples de moteurs moléculaires biologiques : une hélicase, protéine qui déroule la double hélice de l'ADN et une molécule de kinésine attachée à un microtubule. Enfin à droite, nous avons schématisé en haut un schéma d'engrenage moléculaire et en bas, un exemple de résultats d'une puce à ADN.

La thermodynamique du dix-neuvième siècle permet de décrire les échanges thermiques de systèmes macroscopiques dont le nombre de particules est très grand, typiquement voisin du nombre d'Avogadro ( $10^{23}$  particules). Elle est basée principalement sur deux lois. Le premier principe, ou principe de conservation de l'énergie, décompose la variation d'énergie interne comme une

somme entre le travail et la chaleur reçus par le système. La deuxième loi traduit l'irréversibilité des phénomènes physiques introduisant la quantité thermodynamique entropie. Si ces deux lois restent valables à toutes les échelles, l'ordre de grandeur des énergies mises en jeu diminue avec la taille du système (car l'énergie est extensive). Des phénomènes physiques nouveaux vont ainsi apparaître : effets de taille, effets quantiques. En particulier, les fluctuations thermiques vont commencer à jouer un rôle lorsque l'énergie du système atteint des valeurs proches de l'énergie de ces fluctuations, c'est-à-dire de l'ordre de  $k_B T$  ( $k_B$  est la constante de Boltzmann et  $T$  la température du système,  $k_B T \sim 10^{-23}$  J à température ambiante). Les grandeurs mesurées ne seront ainsi plus totalement prévisibles et reproductibles comme elles le sont dans le cas macroscopique et des écarts importants par rapport à ce comportement peuvent apparaître directement liés aux fluctuations. Nous distinguons deux cas : les systèmes à l'équilibre et les systèmes hors d'équilibre. Alors que la physique statistique permet d'étudier les fluctuations d'équilibre, les nanosystèmes opèrent généralement loin de l'équilibre. C'est dans ce cadre général que j'ai débuté ma thèse avec pour objectif principal d'étudier expérimentalement la pertinence de résultats théoriques établis décrivant des propriétés des fluctuations dans des systèmes fortement hors d'équilibre. Cette étude est importante pour comprendre dans quel sens les fluctuations peuvent donner des renseignements sur la structure du système et son comportement hors-équilibre.

Nous avons limité notre étude à deux systèmes qui semblent au premier abord déconnectés l'un de l'autre. Dans la première partie, nous nous sommes intéressés aux Théorèmes de Fluctuation dans un système stochastique modèle, un oscillateur harmonique macroscopique soumis aux fluctuations thermiques, élément de base de nombreux phénomènes physiques. L'objectif est de comprendre sur des données expérimentales les informations et interprétations apportées par de tels théorèmes. Après avoir fait un rappel théorique et bibliographique sur les Théorèmes de Fluctuation dans les systèmes stochastiques (chapitre 1), nous allons séparer l'étude de l'oscillateur harmonique en deux parties, une partie expérimentale (chapitre 2) et une partie théorique (chapitre 3).

Si nous avons jusqu'à présent évoqué les fluctuations sur des petits systèmes, celles-ci ne se limitent pas à eux, et se retrouvent dans des systèmes non-linéaires ou chaotiques tels que la turbulence et la convection turbulente. Notamment, il existe un phénomène physique appelé phénomène critique pour lequel les fluctuations thermiques forment des structures à grande échelle et sont visibles à l'échelle cas macroscopique. Ce phénomène est obtenu lors d'un changement de la structure interne du système, appelé transition de phase. Les phénomènes critiques apparaissent lorsque la transition de phase est dite du second ordre, c'est-à-dire une transition pour laquelle il n'y a pas de chaleur latente associée. Nous décrirons la transition qui nous a intéressés expérimentalement : la transition de Fréedericksz dans les cristaux liquides (chapitre 4). Les résultats expérimentaux sur la statistique des fluctuations au point critique, jusque-là étudiée uniquement d'un point de vue théorique et numérique pour les transitions de phase, seront détaillés dans le chapitre 5. Pour finir, le chapitre 6 sera consacré à une étude de vieillissement, caractérisant la dynamique des fluctuations lors de la relaxation lente au point critique, étude que j'ai débutée en fin de thèse et dont les résultats sont pour l'instant préliminaires.

## Première partie

# Théorèmes de Fluctuation dans les systèmes stochastiques



# Chapitre 1

## Équilibre et hors-équilibre : approche phénoménologique

Ce chapitre introduit les Théorèmes de Fluctuation (FT) développés depuis une quinzaine d'années et qui quantifient la symétrie des distributions de probabilité des fluctuations de systèmes hors d'équilibre, et cela quelle que soit la distance du système par rapport à l'équilibre thermodynamique. Nous allons nous intéresser à des systèmes stochastiques et nous baser sur une approche phénoménologique des fluctuations basée sur l'équation de Langevin. J'ai choisi d'accompagner l'introduction de chaque concept par une expérience simple et aisément réalisable, proposée comme illustration de cette approche : une résistance sujette aux fluctuations thermiques et portée hors de son état d'équilibre par le passage d'un courant constant. Nous allons tout d'abord caractériser la dynamique des fluctuations par une équation de Langevin puis par le théorème de Fluctuation-Dissipation (FDT). Nous faisons ainsi un premier lien avec la physique hors-équilibre. Après avoir établi un bilan thermodynamique de l'équation de Langevin, nous expliquons les résultats à la fois théoriques et expérimentaux existants sur les Théorèmes de Fluctuation.

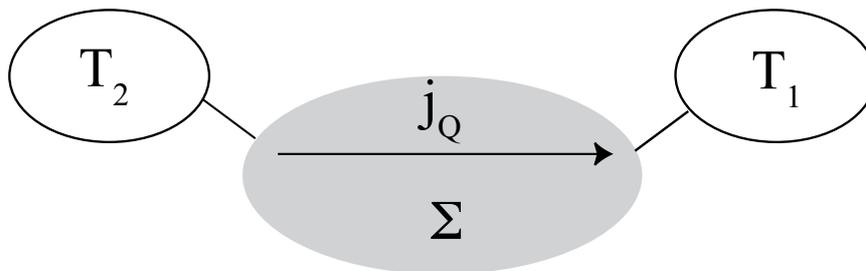


FIG. 1.1 – Exemple de système hors-équilibre. Un système  $\Sigma$  est placé en contact avec deux thermostats de températures différentes  $T_2$  et  $T_1$ . Un flux de chaleur apparaît alors dans le système tel que le flux moyen,  $\langle j_Q \rangle$ , est dirigé de la source chaude ( $T_2$ ) vers la source froide ( $T_1$ ).

## 1.1 Système hors-équilibre

### 1.1.1 Exemple

Les systèmes les plus simples en physique statistique sont les systèmes à l'équilibre, qu'ils soient isolés (ensemble microcanonique) ou de température fixée par un thermostat (ensemble canonique). Dans ce dernier cas, la probabilité que le système réalise un état d'énergie  $E$  est alors donnée par le poids de Boltzmann  $\exp(-E/k_B T)$ . Si le système est placé en contact avec deux thermostats (figure 1.1) de températures différentes  $T_2 > T_1$ , il n'est plus à l'équilibre. Après un certain laps de temps, un régime stationnaire va s'installer accompagné d'un flux de chaleur  $j_Q$ . Sans plus d'hypothèses microscopiques, on ne dispose alors pas d'expression pour la probabilité de chaque état. La conduction thermique représente le régime linéaire de réponse hors-équilibre, c'est-à-dire que la moyenne de  $j_Q$  est proportionnelle à la différence de température ( $T_2 - T_1$ ) (loi de Fourier). Lorsque la différence de température devient trop importante, le système devient non linéaire (convection thermique dans un fluide par exemple). Cet exemple de système hors-équilibre n'en est qu'un parmi tant d'autres.

### 1.1.2 Description d'une expérience simple

Un second exemple très courant de système hors-équilibre est celui d'une résistance électrique (le régime linéaire est alors donné par la loi d'Ohm). Lorsqu'un courant traverse celle-ci, un échauffement au voisinage de la résistance apparaît (effet Joule). Une question intéressante est alors celle de l'étude de cette dissipation par effet Joule en présence de fluctuations thermiques. C'est cette expérience qui servira de fil rouge à ce chapitre introductif. Cette mesure, réalisée pour la première fois en 1928 par Johnson [3] a permis d'obtenir une mesure de la constante de Boltzmann  $k_B$ . L'expérience est schématisée sur la figure 1.2 : une résistance  $R = 9.52 \text{ M}\Omega$  est placée en parallèle d'une capacité  $C$ , formant ainsi un filtre passe-bas du premier ordre de fréquence de coupure  $f_c = 1/(2\pi RC)$  en contact avec l'air environnant. Les détails de l'expérience sont reportés dans l'annexe A.

Nous souhaitons porter ce système hors de son état d'équilibre. Ceci est réalisé par l'injection d'un courant constant  $I$  égal à  $1.013 \cdot 10^{-13} \text{ A}$ . La puissance moyenne injectée est ainsi de l'ordre des fluctuations thermiques :  $\langle RI^2 \rangle = 23.4 k_B T/s$ .

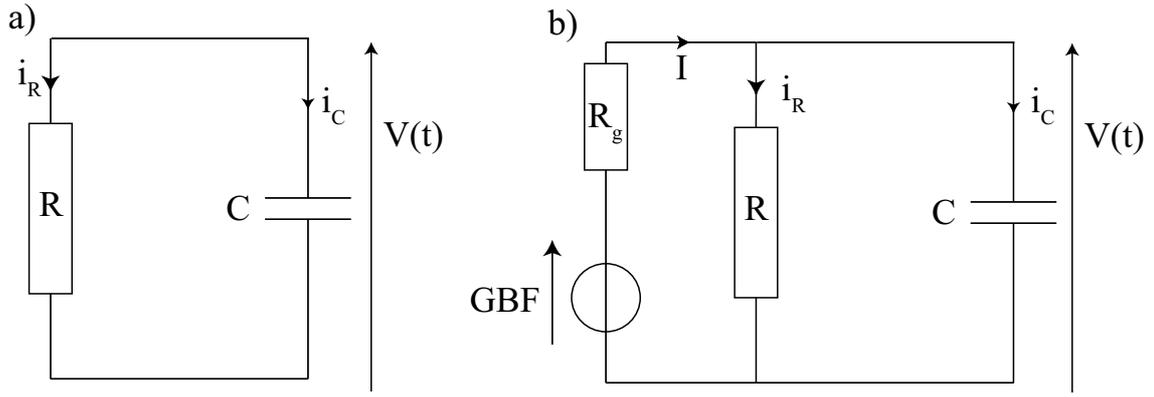


FIG. 1.2 – *Expérience modèle.* Le montage électrique est composé d'une résistance et d'une capacité en parallèle. Le système est déplacé hors de son état d'équilibre par l'injection d'un courant constant  $I$ . L'équilibre est réalisé lorsque  $I = 0$ .

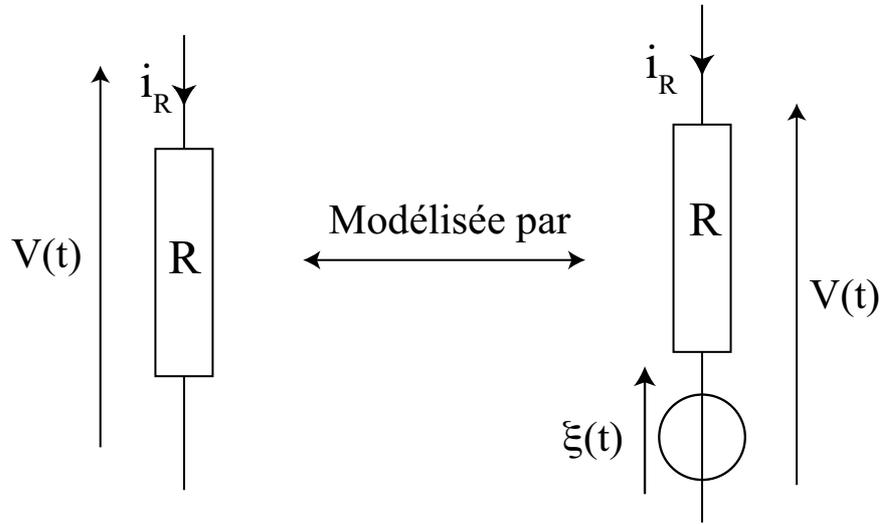


FIG. 1.3 – *Modélisation du bruit thermique d'une résistance :* un générateur de tension fluctuante  $\xi(t)$  est placée en série avec la résistance  $R$ .

## 1.2 Fluctuations d'équilibre

Intéressons-nous tout d'abord aux fluctuations d'équilibre. Dans le dispositif RC précédent, cet état est réalisé en imposant un courant extérieur nul,  $I = 0$  A.

### 1.2.1 Équations de Langevin

Une modélisation adéquate du bruit thermique est obtenue en considérant que la résistance est en série avec un générateur de bruit  $\xi(t)$  [4] (figure 1.3). La loi de Kirchhoff appliquée au système donne une équation différentielle pour la tension ( $I = 0$  sur le schéma) :

$$RC \frac{dV}{dt}(t) + V(t) = \xi(t). \quad (1.1)$$

Cette équation est analogue à l'équation obtenue par Paul Langevin en 1908 pour décrire le mouvement brownien [5], observé pour la première fois par le biologiste Brown en 1827. Nous reprenons

ainsi les hypothèses réalisées pour l'équation de Langevin mécanique : la différence de potentiel fluctuante  $\xi(t)$  est un processus aléatoire stationnaire de moyenne nulle. Les fluctuations sont caractérisées par un temps de corrélation  $\tau_c$ . La fonction d'auto-corrélation de  $\xi(t)$  est définie comme  $C_\xi(\tau) = \langle \xi(t)\xi(t+\tau) \rangle^a$ . L'intégrale de  $C_\xi$  sur tous les temps est donnée par :

$$2\Xi_0 \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} C_\xi(\tau) d\tau. \quad (1.2)$$

Si le temps de corrélation  $\tau_c$  est beaucoup plus court que tous les autres temps caractéristiques du système<sup>b</sup>,  $\tau_0 \equiv RC$  dans l'exemple,  $C_\xi(\tau)$  est alors modélisée par un bruit delta-corrélé en temps :

$$C_\xi(\tau) = \langle \xi(t)\xi(t+\tau) \rangle = 2\Xi_0\delta(\tau). \quad (1.3)$$

Cette équation phénoménologique est également utilisée pour décrire le cas hors-équilibre lorsqu'un courant  $I$  est injecté dans le circuit. L'équation contient alors un terme supplémentaire, correspondant à l'injection d'énergie (figure 1.2) :

$$RC\frac{dV}{dt}(t) + V(t) = RI + \xi(t). \quad (1.4)$$

Généralement, le système est placé en contact avec un bain thermique à l'équilibre de température  $T$ ; les propriétés statistiques et dynamiques de  $\xi(t)$  sont ainsi fixées comme étant identiques au cas sans forçage externe ( $I = 0$  A).

Ce modèle est utilisé pour la description de nombreux phénomènes et notamment les moteurs moléculaires browniens [6, 7]. Pour une particule brownienne à une dimension de position  $x$  et de masse  $m$ , placée dans un potentiel  $U(x)$  (asymétrique dans le cas des moteurs browniens), l'équation du mouvement prend la forme :

$$m\frac{d^2x}{dt^2} + \gamma\frac{dx}{dt} + \frac{\partial U(x; \lambda)}{\partial x} = F(x; \lambda) + \xi(t), \quad (1.5)$$

où  $m$  est la masse de la particule, souvent négligeable;  $\gamma$  le coefficient de frottements visqueux;  $\xi(t)$  le bruit thermique;  $U(x; \lambda)$  désigne le potentiel;  $F(x; \lambda)$  une force appliquée directement sur le système et  $\lambda$  un paramètre de contrôle externe représentant le protocole suivi. Nous supposons une nouvelle fois que l'environnement est un thermostat à l'équilibre, de température  $T$ . Ainsi  $\xi(t)$  est un bruit blanc gaussien de moyenne nulle, delta-corrélé en temps, de variance  $\Xi_0$  :

$$\langle \xi(t) \rangle = 0 \quad (1.6)$$

$$\text{et } \langle \xi(t)\xi(s) \rangle = 2\Xi_0\delta(t-s). \quad (1.7)$$

Dans les deux situations, l'expression de  $\Xi_0$  en fonction de la température  $T$ , de la constante de Boltzmann  $k_B$  et de la dissipation ( $R$  ou  $\gamma$ ) est donnée par le théorème de Fluctuation-Dissipation.

## 1.3 Théorème de Fluctuation-Dissipation

Nous allons nous intéresser désormais au cas hors-équilibre tout en nous limitant tout d'abord à la branche linéaire et au théorème de Fluctuation-Dissipation. Une des première formulations du

<sup>a</sup>Les crochets  $\langle \cdot \rangle$  désignent une moyenne d'ensemble.

<sup>b</sup>En pratique,  $\tau_c$  est de l'ordre de  $10^{-14}$  s [4].

théorème de Fluctuation-Dissipation est donnée par Nyquist en 1928 pour interpréter l'expérience de Johnson [8]. Il établit alors que la densité spectrale des fluctuations de tension aux bornes d'un circuit électrique d'impédance complexe  $\hat{Z}$ , placé dans un bain thermique de température  $T$ , est :

$$S_V(f) = 4k_B T \mathcal{R}e(\hat{Z}), \quad (1.8)$$

où  $S_V(f)$  désigne le spectre des fluctuations de  $V^c$ . Dans l'exemple du circuit RC parallèle, d'après l'équation 1.1, le spectre des fluctuations de tension s'écrit :

$$S_V(f) = \frac{4k_B T R}{1 + (f/f_c)^2}. \quad (1.9)$$

Connaissant la température du bain thermique, nous pouvons déduire de la partie basse fréquence du spectre la valeur de la résistance  $R$  du système. La valeur de la fréquence de résonance,  $f_c = 1/(2\pi RC)$ , permet d'obtenir la valeur de la capacité  $C$ . Ceci est illustré pour notre expérience sur la figure 1.4. La modélisation par l'équation 1.9 est tracée en trait plein. Nous obtenons alors  $R = 9.3 \text{ M}\Omega$  et  $C = 278 \text{ pF}$  et le temps de relaxation du système est  $\tau_0 \equiv RC = 1/(2\pi f_c) = 2.6 \text{ ms}$ .

Cette relation obtenue par Nyquist a été généralisée par la suite en théorème de Fluctuation-Dissipation [9]. Ce théorème donne une relation simple entre la réponse hors-équilibre d'un système dans le régime linéaire d'une part et la dynamique des fluctuations d'équilibre d'autre part. Tout d'abord, nous faisons quelques rappels sur la théorie de la réponse linéaire.

### 1.3.1 Réponse linéaire

La théorie de la réponse linéaire s'applique à des systèmes initialement à l'équilibre. Elle permet d'étudier la "réponse" de ces systèmes à une excitation extérieure  $h$  qui leur est imposée. Si la perturbation  $h$  est de faible amplitude, la réponse du système est alors proportionnelle à la perturbation. Même si  $h$  modifie plusieurs observables du système, on ne s'intéressera ici qu'à la variable conjuguée<sup>d</sup> de  $h$ , notée  $x$ . Lorsque  $h$  est appliquée, le système évolue hors de l'équilibre. À l'équilibre, la moyenne de  $x$  est supposée nulle, ce qui permet d'identifier la modification due au forçage  $\langle \delta x \rangle$  et la moyenne hors-équilibre  $\langle x \rangle_h$ . Nous pouvons écrire en toute généralité dans le domaine linéaire :

$$\langle x(t) \rangle_h = \int_{-\infty}^{+\infty} \chi(t, t') h(t') dt', \quad (1.10)$$

où la quantité  $\chi(t, t')$  est appelée fonction de réponse linéaire et ne dépend que des propriétés du système non perturbé. Elle possède également la propriété de causalité, c'est-à-dire que  $h(t)$  ne peut pas modifier le système pour des temps antérieurs à  $t$ . Dans le cas stationnaire, la fonction de réponse possède la propriété d'invariance dans le temps,  $\chi(t, t') = \chi(t - t')$ .

---

<sup>c</sup>La convention choisie pour la transformée de Fourier est :

$$\hat{x}(f) \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} x(t) \exp(i2\pi ft) dt.$$

La densité spectrale s'écrit :

$$S_x(f) \equiv 2|\hat{x}(f)|^2.$$

Le facteur 2 vient du choix de ne considérer que les fréquences positives. Comme l'amplitude du spectre à  $+f$  et  $-f$  sont identiques, ne tenir compte que des fréquences positives signifie, qu'il est nécessaire de sommer les deux contributions à  $+f$  et  $-f$ .

<sup>d</sup>au sens de la thermodynamique.

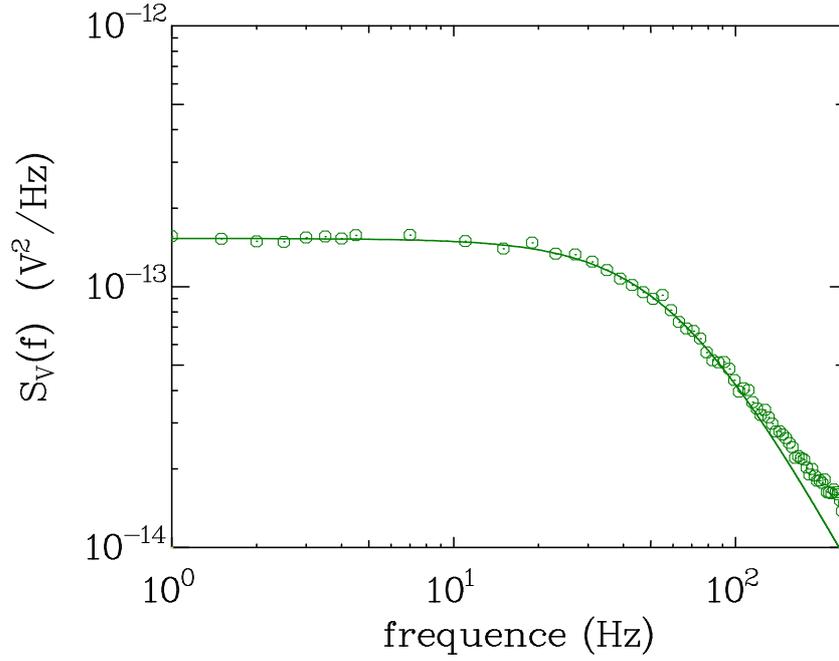


FIG. 1.4 – Spectre expérimental des fluctuations thermiques ( $\circ$ ). La ligne continue est une modélisation lorentzienne du spectre : les deux paramètres libres de l'équation (1.9) sont la résistance  $R$  et la capacité  $C$ . Les valeurs obtenues sont  $R = 9.3 \text{ M}\Omega$  et  $C = 278 \text{ pF}$ .

La perturbation la plus simple est une impulsion instantanée :  $h(t) = h_0\delta(t)$ . La réponse moyenne hors-équilibre est alors :

$$\langle x(t) \rangle_h = \chi(t)h_0, \quad (1.11)$$

où  $\chi$  est alors la réponse impulsionnelle du système, nulle pour  $t < 0$ . On notera  $R$  la fonction de réponse intégrée obtenue par l'établissement d'une force constante  $h_0$  à l'instant  $t_w$  puis maintenue pour  $t > t_w$  :

$$R(t, t_w) = \int_{t_w}^t \chi(t, t') dt'. \quad (1.12)$$

Nous allons pour finir définir la susceptibilité. Elle correspond à la transformée de Fourier de la réponse impulsionnelle :

$$\hat{\chi}(f) = \int_{-\infty}^{+\infty} \chi(t) \exp(i2\pi ft) dt. \quad (1.13)$$

Pour mesurer  $\hat{\chi}(f)$ , on utilise soit un forçage  $h$  sinusoïdal dont on fait varier la fréquence, soit un bruit blanc tel que  $\hat{h}(f) = \hat{h}_0$ .

### 1.3.2 Théorème de Fluctuation-Dissipation (FDT)

Le théorème de Fluctuation-Dissipation est basé sur l'hypothèse suivante : la réponse du système à un forçage extérieur de faible amplitude est identique à la réponse du système à une fluctuation spontanée. Le théorème donne alors une relation simple entre la fonction de réponse linéaire et la

fonction d'auto-corrélation des fluctuations spontanées de  $x$ ,  $C_x(\tau) = \langle x(t + \tau)x(t) \rangle$  :

$$\chi(\tau) = \frac{1}{k_B T} \frac{dC_x(\tau)}{d\tau} \quad (1.14)$$

$$\text{et } R(\tau) = \frac{1}{k_B T} (C_x(0) - C_x(\tau)). \quad (1.15)$$

Dans le domaine fréquentiel, cette relation relie la partie dissipative de la susceptibilité et la densité spectrale des fluctuations de  $x$ ,  $S_x(f)$  :

$$S_x(f) = \frac{4k_B T}{2\pi f} \mathcal{I}m(\hat{\chi}(f)). \quad (1.16)$$

Ces expressions sont valables dans le cas classique (pour  $k_B T \gg 2\pi\hbar f$ )<sup>e</sup>.

Remarquons que dans cette équation, c'est la partie imaginaire de  $\hat{\chi}$  qui intervient tandis que dans l'expression obtenue par Nyquist c'était la partie réelle. La différence vient du fait que l'impédance  $Z$  mesure la réponse linéaire de la tension à un courant qui n'est pas la grandeur conjuguée de  $V$  mais sa dérivée. Ainsi la fonction de réponse linéaire vaut  $\hat{\chi} = i2\pi f \hat{Z}$ .

Ce théorème permet de justifier la normalisation du bruit de l'équation de Langevin par le coefficient  $\Xi_0 = k_B T \gamma$  ou  $\Xi_0 = k_B T R$  : l'équation de Langevin est construite telle que sa solution satisfait le théorème de Fluctuation-Dissipation.

### 1.3.3 Bilan d'énergie, premier principe, second principe

À partir de cette approche phénoménologique des fluctuations, nous allons décrire la thermodynamique des fluctuations et la comparer avec le cas classique macroscopique. Dans l'expérience de la résistance électrique, en présence d'un courant externe constant  $I$ , l'équation du circuit est l'équation 1.4 que nous rappelons ici :

$$RC \frac{dV}{dt}(t) + V(t) = RI + \xi(t). \quad (1.17)$$

Pour obtenir le bilan d'énergie, nous allons multiplier l'équation par  $V(t)$ . La variation d'énergie interne du système est définie par la variation d'énergie capacitive  $1/2CV(t)^2$  ; celle-ci est de plus égale à la différence entre le travail  $W_\tau$  fourni au système pendant  $\tau$ , et la chaleur  $Q_\tau$  dissipée par le système pendant cette même durée  $\tau$  :

$$\Delta_\tau U \equiv \frac{1}{2}C [V(t + \tau)^2 - V(t)^2], \quad (1.18)$$

$$= W_\tau - Q_\tau. \quad (1.19)$$

Le travail injecté est défini comme :

$$W_\tau \equiv \int_t^{t+\tau} V(t') I dt'. \quad (1.20)$$

---

<sup>e</sup>Dans le cas quantique, l'expression du théorème de Fluctuation-Dissipation est [10] :

$$S_x(f) = 2\hbar \coth\left(\frac{2\pi\hbar f}{2k_B T}\right) \mathcal{I}m(\hat{\chi}).$$

La chaleur dissipée par le système s'écrit :

$$Q_\tau \equiv \int_t^{t+\tau} V(t') i_R dt', \quad (1.21)$$

$$= \int_t^{t+\tau} V(t') \frac{V(t') - \xi(t')}{R} dt', \quad (1.22)$$

où  $i_R$  est le courant traversant la résistance calculé par :  $i_R = I - C \frac{dV}{dt}$  (figure 1.2). Cette dissipation s'accompagne d'une variation d'entropie du milieu environnant (le thermostat), notée  $\Delta s_m$  :

$$\Delta s_{m,\tau} \equiv \frac{1}{T} Q_\tau. \quad (1.23)$$

Le cas général ne donne pas le même résultat que pour la résistance, car  $V$  n'est pas la grandeur conjuguée à  $I$  mais sa dérivée. Les termes de dissipation et de conservation de l'énergie ne sont donc pas les mêmes. Nous allons, pour le cas général, suivre la démarche de Sekimoto [11] dans laquelle la masse est supposée nulle :

$$\gamma \frac{dx}{dt} + \frac{dU}{dx} = \xi(t). \quad (1.24)$$

En multipliant cette équation par  $\frac{dx}{dt}$ , nous obtenons une relation donnant le bilan d'énergie d'équilibre :

$$0 = \frac{dU}{dt} - \left( \xi(t) - \gamma \frac{dx}{dt} \right) \frac{dx}{dt}. \quad (1.25)$$

Nous identifions l'énergie échangée avec le bain thermique environnant avec la chaleur dissipée par le système, c'est-à-dire :

$$\frac{dQ}{dt} \equiv \gamma \left( \frac{dx}{dt} \right)^2 - \xi(t) \frac{dx}{dt}. \quad (1.26)$$

À l'équilibre, nous retrouvons ainsi le bilan suivant<sup>f</sup> :

$$0 = dQ + dU. \quad (1.27)$$

$U$  désigne l'énergie interne qui s'identifie dans ce cas à l'énergie potentielle. En moyenne, pour un état d'équilibre, il n'y a pas de variation d'énergie interne  $U$  et ainsi pas de chaleur dissipée. Toutefois pour un système stochastique, ce n'est pas vrai à tout instant ; le potentiel  $U$  peut fluctuer, et donc l'énergie dissipée également. Cependant le système reçoit du bain thermique autant d'énergie qu'il en dissipe.

Considérons maintenant une extension de ce résultat. Le système est déplacé hors de son état d'équilibre par un ou plusieurs opérateur(s) externe(s) tel que le potentiel dépend d'un ou plusieurs paramètres  $\lambda$  ( $U(x; \lambda)$ ) et par une force externe  $F(x; \lambda)$  directement appliquée au système. L'équation du mouvement dans ce cas est :

$$\gamma \frac{dx}{dt} + \frac{\partial U(x; \lambda)}{\partial x} = F(x; \lambda) + \xi(t). \quad (1.28)$$

La variation d'énergie interne, donnée par une variation de potentiel  $U$ , s'écrit alors :

$$\frac{dU}{dt} = \frac{\partial U}{\partial \lambda} \frac{d\lambda}{dt} + \frac{\partial U}{\partial x} \frac{dx}{dt}. \quad (1.29)$$

<sup>f</sup>La convention de signe est opposée à celle de la thermodynamique macroscopique classique.

En notant  $dQ$  la même quantité qu'à l'équilibre (équation 1.26), nous trouvons le bilan d'énergie du système :

$$\frac{dW}{dt} = \frac{dQ}{dt} + \frac{dU}{dt}, \quad (1.30)$$

où le travail externe fourni par l'opérateur au système est donné par :

$$dW \equiv \frac{\partial U}{\partial \lambda} d\lambda + F dx. \quad (1.31)$$

La dissipation dans un système thermostaté s'accompagne d'une variation d'entropie du milieu :

$$ds_m \equiv \frac{dQ}{T}. \quad (1.32)$$

Le bilan d'énergie ainsi obtenu est une loi de conservation de l'énergie, équivalent au premier principe de la thermodynamique en physique macroscopique. Le second principe, ou principe d'irréversibilité, impose que la chaleur dissipée par le système soit positive en moyenne, c'est-à-dire :

$$\langle dQ \rangle \geq 0. \quad (1.33)$$

Les quantités  $W$  et  $Q$  sont des quantités fluctuantes et nous souhaitons caractériser la statistique de leurs fluctuations.

## 1.4 Théorèmes de Fluctuation

Tout d'abord, pour comprendre l'intérêt de ces théorèmes, illustrons deux exemples de systèmes fortement hors d'équilibre schématisés sur la figure 1.5.

Dans le premier cas, le système est connecté à deux thermostats. Un flux de chaleur apparaît alors. Celui-ci d'après le second principe est dirigé de la source chaude vers la source froide. Toutefois, à cause des fluctuations, le flux de chaleur peut instantanément être dirigé de la source froide vers la source chaude. L'autre exemple est celui d'une plaque placée dans un jet turbulent. Celle-ci est défléchie suivant la direction de l'écoulement. Cependant, de temps en temps, celle-ci se déplace dans le sens contraire de l'écoulement. Ces deux phénomènes sont "des violations instantanées du second principe" (même si cette façon d'énoncer les choses n'est pas rigoureuse). La question que l'on se pose maintenant est quelle est la probabilité d'observer un tel événement. C'est à cette question que répondent les Théorèmes de Fluctuations. Ceux-ci ont été largement étudiés et résumés notamment dans des articles de revue [12, 13, 14] et ont fait l'objet d'un numéro spécial des comptes-rendus de l'académie des sciences [15]. Ceux-ci ont également durant ma thèse fait l'objet d'un débat dans le cadre du GDR phenix dont le compte-rendu est donné en annexe B.

### 1.4.1 Relations de Fluctuation

À l'équilibre, nous avons vu précédemment que la chaleur dissipée est de moyenne nulle mais elle peut fluctuer autour de cette valeur moyenne. La probabilité, notée  $P$ , d'observer un transfert d'énergie du système vers le thermostat est identique à la probabilité d'observer un transfert d'énergie dans la direction opposée; nous avons ainsi la relation suivante :

$$\frac{P(+Q)}{P(-Q)} = 1. \quad (1.34)$$

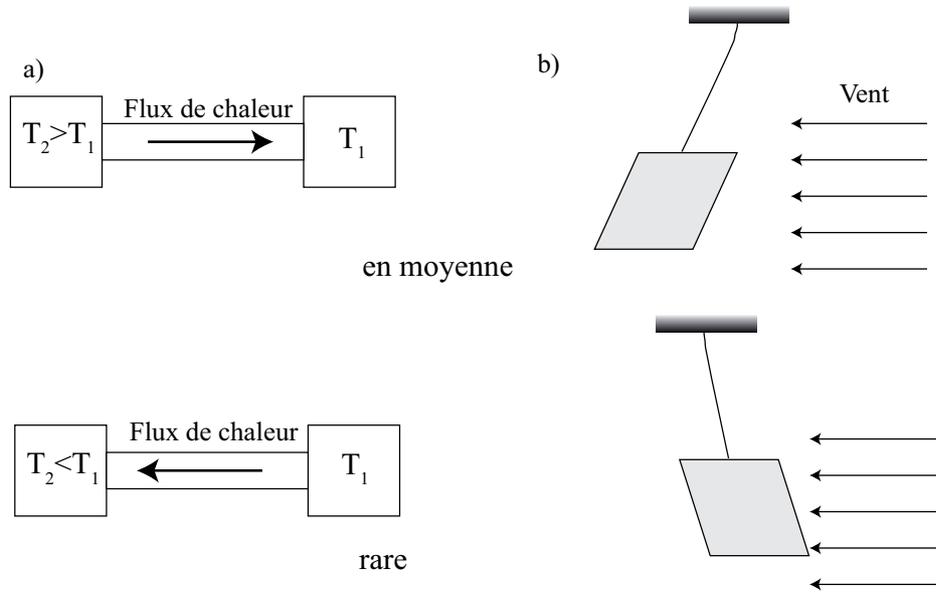


FIG. 1.5 – a) Système connecté à deux thermostats  $T_1$  et  $T_2 > T_1$ . Le flux de chaleur est alors dirigé de  $T_2$  vers  $T_1$ . Toutefois les fluctuations peuvent entraîner des événements rares tels qu'un flux de chaleur dirigée de la source froide vers la source chaude. b) Exemple de système en turbulence. Une plaque est placée dans la direction d'un jet turbulent. Celle-ci est alors repoussée. Il existe cependant des instants où la plaque est attirée vers le jet, c'est à dire qu'elle se déplace dans le sens contraire du jet.

C'est ce rapport entre la probabilité qu'un événement soit positif et la probabilité qu'un événement soit négatif qui est étudié dans les différentes Relations de Fluctuation. Soit une quantité donnée  $x(t)$ . Nous définissons alors  $X_\tau$  comme l'intégrale sur un temps  $\tau$  de  $x(t)$  :

$$X_\tau = \int_t^{t+\tau} x(s) ds. \quad (1.35)$$

$X_\tau$  désigne un certain nombre de quantités étudiées dans ces théorèmes (taux de production d'entropie, transfert d'énergie  $Q$ , etc). Nous supposons de plus que  $X_\tau$  est sans dimension (normalisée par  $k_B T$  dans le cas d'une énergie, par exemple). Une Relation de Fluctuation compare la probabilité que  $X_\tau$  soit égale à une valeur  $+a$  et la probabilité que  $X_\tau$  soit égale à une valeur opposée  $-a$  selon la relation :

$$\frac{P(X_\tau = +a)}{P(X_\tau = -a)} = e^a. \quad (1.36)$$

La propriété remarquable d'une telle relation est qu'elle ne contient aucun paramètre ajustable. Tester une telle relation signifie tester deux choses. La première est de vérifier que le logarithme du rapport des probabilités, définissant la fonction de symétrie  $\Phi$ , est linéaire en  $a$  :

$$\Phi(a) \equiv \ln \left( \frac{P(X_\tau = -a)}{P(X_\tau = +a)} \right) = a. \quad (1.37)$$

Par exemple, si la densité de probabilité de  $X_\tau$  est une gaussienne de moyenne  $\langle X_\tau \rangle$  et de variance  $\sigma_{X_\tau}^2$ , alors la fonction de symétrie a une expression simple :

$$\Phi_{\text{gaussienne}}(a) = \frac{2\langle X_\tau \rangle}{\sigma_{X_\tau}^2} a. \quad (1.38)$$

La linéarité est donc évidente. Cela ne veut toutefois pas dire que la quantité  $X_\tau$  satisfait une Relation de Fluctuation. En effet, il est nécessaire que la pente soit égale à 1 (dans le cas où les quantités ont été correctement normalisées), fixant ainsi pour une gaussienne, une relation entre la variance des fluctuations et la moyenne :

$$\frac{2\langle X_\tau \rangle}{\sigma_{X_\tau}^2} = 1. \quad (1.39)$$

Les premières Relations de Fluctuation ont été obtenues dans les systèmes dynamiques. La première observation numérique date de 1993 par Evans, Cohen et Morris [16] pour la puissance dissipée dans un fluide cisailé. Des dérivations ont été effectuées par Gallavotti et Cohen [17, 18] pour la fonction taux de production d'entropie définie comme le taux de contraction de l'espace des phases dans un système dynamique. Ils étudient alors un état stationnaire hors-équilibre dans lequel la relation est satisfaite uniquement dans la limite des temps infinis. Pour satisfaire une telle relation, le système doit obéir à plusieurs conditions :

- il doit être dissipatif ;
- sa dynamique doit être réversible en temps ;
- sa dynamique doit de plus être chaotique.

En parallèle, Evans et Searles établissent une Relation de Fluctuation pour la "fonction dissipation" dans le cas d'un état transitoire où la relation est valable pour tout temps  $\tau$  [14]. Nous voyons ainsi apparaître tout d'abord deux différentes classes d'états hors d'équilibre : les états transitoires pour lesquels la relation sera satisfaite pour tout temps  $\tau$  (TFT) et les états stationnaires où elle ne sera valable que dans la limite des grands  $\tau$  (SSFT) :

$$\begin{array}{ccc} \Phi(a) \underset{\forall \tau}{=} a & \Phi(a) \underset{\tau \rightarrow \infty}{\rightarrow} a. & \\ \text{TFT} & \text{SSFT} & (1.40) \end{array}$$

Nous obtenons ainsi des Théorèmes de Fluctuation. Ces travaux théoriques furent suivis d'expériences sur les systèmes dynamiques, mais les interprétations des expériences sont relativement difficiles [19, 20, 21].

Ces théorèmes furent étendus aux systèmes stochastiques, tout d'abord par Kurchan pour une dynamique de Langevin [22] puis par Lebowitz et Spohn pour un processus de Markov [23]. Beaucoup de travaux ont été réalisés depuis en se basant sur l'approche phénoménologique de l'équation de Langevin. Toutefois les résultats ne sont pas limités à l'équation de Langevin [24, 25]

### 1.4.2 Relations de Fluctuation et équation de Langevin

Les Relations de Fluctuation appliquées à une équation de Langevin furent étudiées par Farago [26, 27]. Des expériences ont ensuite été menées dans un piège optique [28, 29], pour une résistance électrique [30], dans un système à deux niveaux [31] et pour des colloïdes [32]. Pour les expériences sur le piège optique, les fluctuations du travail fourni au système dans un piège [28, 29] ont été étudiées théoriquement à travers une équation de Langevin par van Zon et Cohen en 2003 [33]. En 2004, ils publient une analogie entre les mesures dans le piège et une résistance électrique pour l'étude des Relations de Fluctuations [34]. En 2005, Speck et Seifert justifient théoriquement l'observation expérimentale : le travail fourni au système a une distribution gaussienne [35]. Pour d'autres références sur ce système, on pourra s'intéresser aux articles [36, 37].

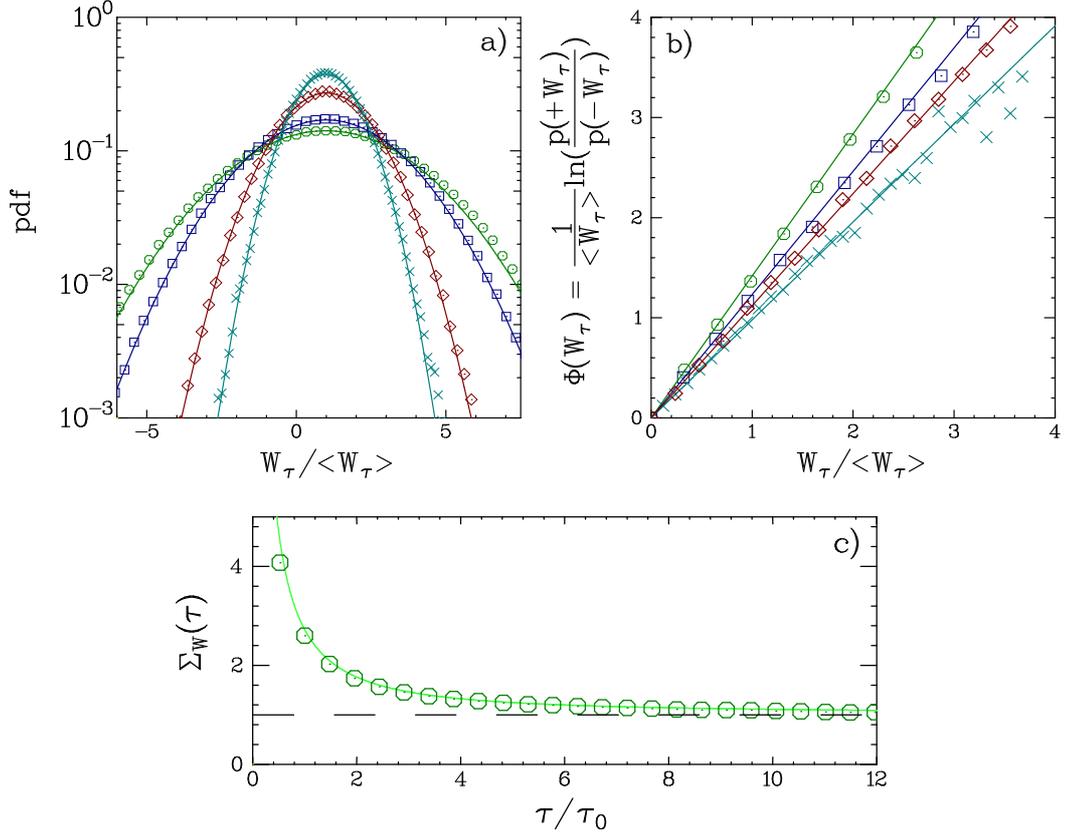


FIG. 1.6 – a) Distributions du travail injecté  $W_\tau / \langle W_\tau \rangle$  pour  $\tau/\tau_0$  égal à : 2.4 ( $\circ$ ), 4.8 ( $\square$ ), 14.5 ( $\diamond$ ) et 29 ( $\times$ ). Les lignes continues sont leurs modélisations gaussiennes. b) Fonctions de symétrie du travail  $\Phi(W_\tau)$  pour les mêmes valeurs de  $\tau/\tau_0$ . Les lignes continues sont leurs modélisations linéaires. c) La pente  $\Sigma_W(\tau)$  est tracée en fonction de  $\tau$  ( $\circ$ ). La ligne continue représente la formule théorique  $\Sigma_W$  (équation (1.41)). La ligne pointillée indique la convergence à 1.

### Fluctuation du travail injecté

Notre système expérimental introductif permet une mesure du travail fourni au système (équation 1.20) [30]. Les densités de probabilité du travail de  $W_\tau$  sont représentées sur la figure 1.6a pour différentes valeurs de  $\tau/\tau_0$ . Quelle que soit la valeur de  $\tau$ , le travail a une distribution gaussienne dont la variance décroît avec  $\tau$ . La probabilité d’observer des événements négatifs est donc de plus en plus faible lorsque le temps d’intégration  $\tau$  augmente. Les fonctions de symétrie du travail  $\Phi(W_\tau)$  sont tracées en fonction de  $W_\tau$  sur la figure 1.6b. Comme la distribution du travail est gaussienne, la linéarité de  $\Phi$  en fonction de  $W_\tau$  est évidente :  $\Phi(W_\tau) = \Sigma_W(\tau)W_\tau$ . Sur la figure 1.6c, nous avons représenté la pente  $\Sigma_W$  en fonction de  $\tau$ . Comme attendu par les travaux théoriques de van Zon *et al.* [38], la pente tend vers 1 quand  $\tau$  tend vers l’infini et la convergence s’exprime comme :

$$\Sigma_W(\tau) = \frac{\beta}{1 - \frac{\tau}{\tau_0} (1 - e^{-\tau/\tau_0})}. \quad (1.41)$$

Le travail injecté au système satisfait donc un théorème de fluctuation stationnaire.

Van Zon et Cohen ont ensuite travaillé sur une Relation de Fluctuation étendue pour la chaleur dissipée par un système [39, 34]. Ils en ont alors obtenu une forme modifiée, c’est-à-dire que le théorème n’est valable que pour des valeurs de la chaleur inférieure à la valeur moyenne. Cela se

retrouve expérimentalement dans le cas de la chaleur dissipée [30].

### Fluctuation de la chaleur dissipée

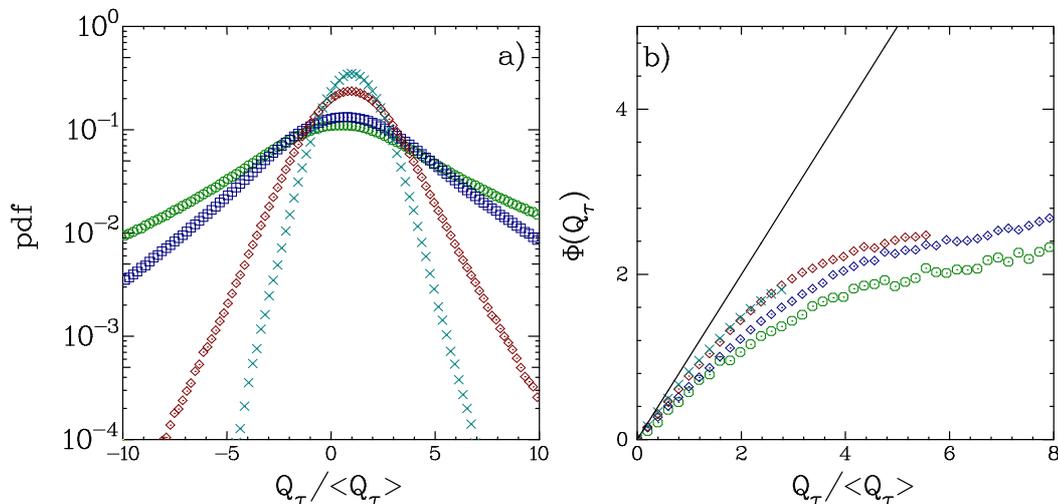


FIG. 1.7 – a) Distributions de la chaleur dissipée  $Q_\tau / \langle Q_\tau \rangle$  pour les mêmes valeurs de  $\tau/\tau_0$  : 2.4 ( $\circ$ ), 4.8 ( $\square$ ), 14.5 ( $\diamond$ ) et 29 ( $\times$ ). b) Fonctions de symétrie  $\Phi$  de la chaleur dissipée pour les mêmes valeurs de  $\tau/\tau_0$ . La ligne continue est une droite de pente 1.  $Q_\tau$  satisfait un théorème de fluctuation stationnaire uniquement pour  $Q_\tau < \langle Q_\tau \rangle$ .

Les distributions de la chaleur dissipée sont tracées sur la figure 1.7a pour les mêmes valeurs de  $\tau/\tau_0$ . Ces distributions ont une forme qualitativement différente de celles du travail fourni au système : elles ne sont pas gaussiennes et leurs ailes sont exponentielles. Les fonctions de symétrie de la chaleur dissipée sont tracées sur la figure 1.7b : elles sont non linéaires. Trois régions distinctes apparaissent ; à temps fini, les fonctions de symétrie ont l'allure prédite par [34] :

- pour  $Q_\tau < \langle Q_\tau \rangle$  : la fonction de symétrie est linéaire avec  $Q_\tau$ , c'est-à-dire que  $\Phi(Q_\tau) = \Sigma_Q(\tau)Q_\tau$ . La pente  $\Sigma_Q(\tau)$  mesurée en fonction de  $\tau$  tend vers 1 lorsque  $\tau$  tend vers l'infini et est égale à celle du travail  $\Sigma_W(\tau)$ .
- pour les événements extrêmes ( $Q_\tau > \langle Q_\tau \rangle$ ), la fonction de symétrie s'éloigne notablement du régime linéaire.

La chaleur dissipée par le système satisfait donc un théorème de fluctuation stationnaire pour les fluctuations inférieures à la moyennes ( $Q_\tau < \langle Q_\tau \rangle$ ).

### 1.4.3 Production d'entropie totale

Nous allons nous intéresser à la production d'entropie totale introduite par Seifert pour une équation de Langevin en 2005 [40, 41, 42] dans un état stationnaire hors-équilibre (NESS). Dans la partie définissant le bilan d'énergie, nous avons introduit la notion d'entropie du milieu, définie comme :

$$ds_m = \frac{dQ}{T}. \quad (1.42)$$

L'idée de Seifert vient de la définition de l'entropie de Gibbs hors-équilibre :

$$S(\tau) \equiv - \int d\vec{x} k_B p(\vec{x}, \tau) \ln p(\vec{x}, \tau) \equiv \langle s(\tau) \rangle. \quad (1.43)$$

L'intégrale est une intégrale sur l'ensemble des trajectoires  $\vec{x}(\tau)$ . On peut alors définir une entropie de trajectoire  $s(\tau)$  définie comme :

$$s(\tau) \equiv -k_B \ln(p(\vec{x}(\tau), \tau)). \quad (1.44)$$

La probabilité  $p$  est calculée le long de la trajectoire  $\vec{x}(t)$ . L'entropie est appelée entropie de trajectoire car elle dépend du chemin suivi par le système. À l'équilibre, si la distribution est une distribution de Boltzmann, l'entropie de trajectoire prend la forme :

$$s(x) = \frac{1}{T} (U(x; \lambda) - \mathcal{F}(\lambda)), \quad (1.45)$$

où  $\mathcal{F}$  désigne l'énergie libre :

$$\mathcal{F}(\lambda) \equiv -k_B T \ln \left( \int dx \exp[-U(x; \lambda)/(k_B T)] \right). \quad (1.46)$$

Il définit alors l'entropie totale comme la somme de l'entropie du milieu et de l'entropie de trajectoire, c'est-à-dire :

$$\Delta s_{\text{tot}} \equiv \Delta s_m + \Delta s. \quad (1.47)$$

Cette quantité obéit à un Théorème de Fluctuation Intégrée (IFT) [40] :

$$\langle e^{-\Delta s_{\text{tot}}} \rangle = 1. \quad (1.48)$$

En utilisant la propriété  $\langle e^{-x} \rangle \geq e^{-\langle x \rangle}$ , on retrouve le second principe de la thermodynamique,  $\langle \Delta s_{\text{tot}} \rangle \geq 0$ .

### Cas particulier d'un état stationnaire hors-équilibre (NESS)

Un état stationnaire hors-équilibre est obtenu si une force indépendante du temps  $f(x)$  est exercée sur le système. Dans un tel état, la production d'entropie totale satisfait une Relation de Fluctuation :

$$\frac{p(\Delta s_{\text{tot}})}{p(-\Delta s_{\text{tot}})} = e^{\Delta s_{\text{tot}}}. \quad (1.49)$$

Cette Relation de Fluctuation est dite détaillée car elle est satisfaite quelle que soit la durée  $\tau$  sur laquelle est mesuré le taux de production d'entropie totale. Cette propriété donne immédiatement un intérêt à cette relation et à la quantité  $\Delta s_{\text{tot}}$ . En effet c'est dans un état stationnaire hors-équilibre que la version du Théorème de Fluctuation n'est pas intégrale. La mesure de la production d'entropie totale fut réalisée dans quelques expériences [43, 44, 45, 46, 47, 48].

L'exemple de la résistance permet de tester cette relation. Si les fluctuations du travail et de la chaleur avaient été étudiées avant mon arrivée en thèse, j'ai mesuré les fluctuations de l'entropie totale dans la résistance. Sur la figure 1.8a, nous avons représenté la distribution de l'entropie de trajectoire  $\Delta s_\tau$ . Nous lui avons superposé la distribution de la variation d'entropie du système  $\Delta s_{m,\tau}$  à l'équilibre ( $I = 0$  A). Ces deux distributions sont indépendantes du temps d'intégration  $\tau$  et concordent parfaitement aux erreurs de mesure près. Nous retrouvons ainsi la propriété que l'entropie de trajectoire est égale aux fluctuations d'entropie échangée avec le thermostat lorsque le système est à l'équilibre. La moyenne de  $\Delta s_\tau$  est nulle ; ainsi la moyenne de l'entropie totale est identique à  $\langle \Delta s_{m,\tau} \rangle$  et égale à  $RI^2\tau/T$ . Les distributions de  $\Delta s_{\text{tot},\tau}/\langle \Delta s_{\text{tot},\tau} \rangle$  sont tracées sur la figure 1.8b : elles sont gaussiennes pour toute valeur du temps d'intégration  $\tau$ .

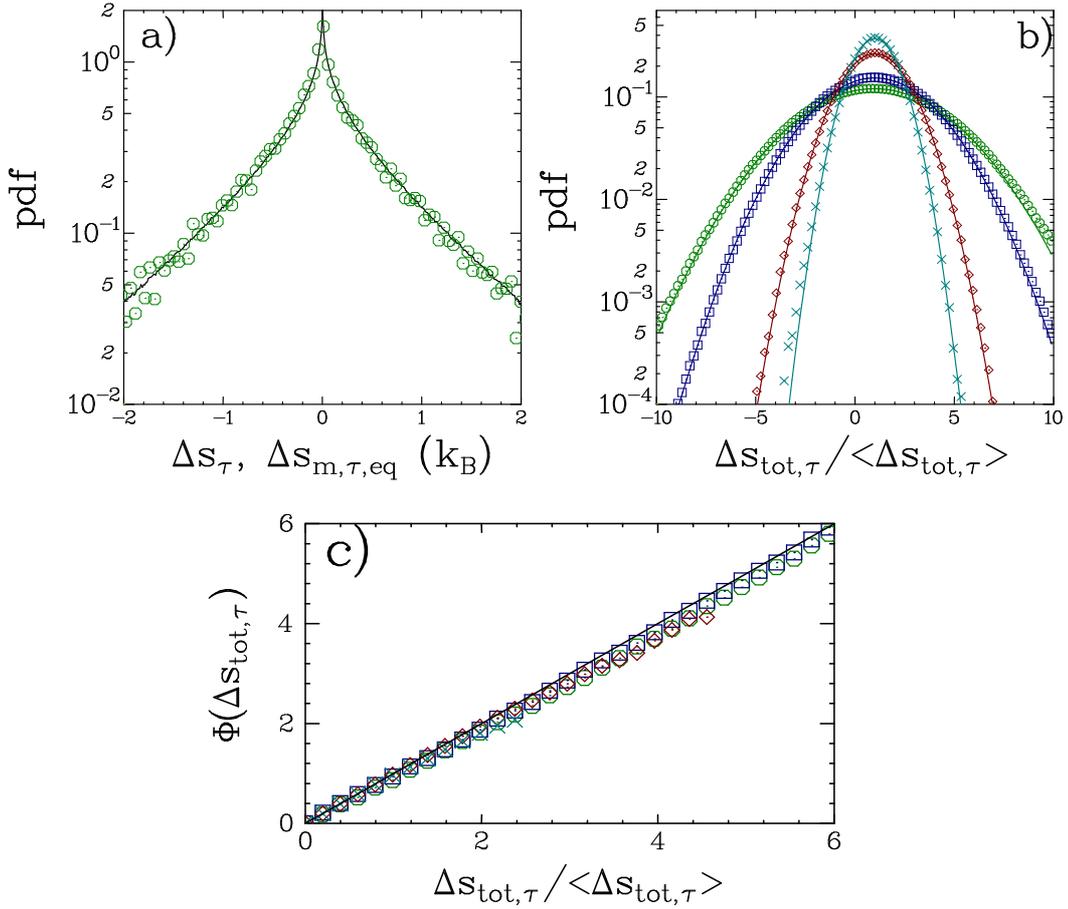


FIG. 1.8 – a) Distributions de la variation de l'entropie de trajectoire sur un temps  $\tau/\tau_0 = 4.8$ . La distribution est indépendante de  $\tau$ . La ligne continue est la distribution expérimentale de la variation d'entropie du système à l'équilibre ( $I = 0$  A),  $\Delta S_{m,\tau,eq}$ . c) Distributions de la production d'entropie totale  $\Delta S_{tot,\tau}/\langle\Delta S_{tot,\tau}\rangle$  pour  $\tau/\tau_0$  : 2.4 ( $\circ$ ), 4.8 ( $\square$ ), 14.5 ( $\diamond$ ) et 29 ( $\times$ ). La ligne continue représente la modélisation gaussienne. c) Fonctions de symétrie  $\Phi$  de  $\Delta S_{tot,\tau}$  pour les mêmes valeurs de  $\tau/\tau_0$ . La ligne continue est une droite de pente 1.

Sur la figure 1.8c, nous pouvons voir que les fonctions de symétrie  $\Phi$  de l'entropie totale sont linéaires en  $\Delta S_{tot,\tau}$  quelle que soit l'amplitude des fluctuations, c'est-à-dire que  $\Phi(\Delta S_{tot,\tau}) = \Sigma_s(\tau)\Delta S_{tot,\tau}$ . De plus la pente  $\Sigma_s(\tau)$  est égale à 1 quelle que soit la valeur de  $\tau$ . Ainsi la production d'entropie totale satisfait un théorème de fluctuation détaillé (DFT) :

$$P(\Delta S_{tot,\tau}) = P(-\Delta S_{tot,\tau})e^{-\Delta S_{tot,\tau}}, \quad (1.50)$$

où  $\Delta S_{tot,\tau}$  est exprimé en unités de  $k_B$ . Cette relation n'était pas valable pour le travail injecté  $W_\tau$ .

### Égalité de Jarzynski et relation de Crooks

La Relation de Fluctuation intégrée pour l'entropie totale permet de justifier l'égalité de Jarzynski. Pour cette égalité, le système évolue entre deux états d'équilibre  $A$  et  $B$ , caractérisés par  $\lambda_A$  et  $\lambda_B$ . On suppose qu'il n'existe pas de force non-conservative  $f$ . Le travail fourni au système se réduit alors d'après l'équation 1.31 à  $W = \int_{t_A}^{t_B} \frac{\partial U}{\partial \lambda} \dot{\lambda}$ . La relation de Jarzynski est alors une

conséquence du Théorème de Fluctuation Intégré :

$$\left\langle \exp \left( -\frac{W}{k_B T} \right) \right\rangle = \exp \left( -\frac{\Delta \mathcal{F}}{k_B T} \right). \quad (1.51)$$

Cette relation a été déterminée par Jarzynski en 1997 [49, 50]. La relation de Crooks est la version locale de la relation de Jarzynski [51] :

$$\frac{P(W_{A \rightarrow B})}{P(W_{B \rightarrow A})} = \exp \left( \frac{W_{A \rightarrow B} - \Delta \mathcal{F}}{k_B T} \right), \quad (1.52)$$

où  $W_{A \rightarrow B}$  désigne le travail injecté dans le système pour aller de l'état A vers l'état B et  $W_{B \rightarrow A}$  suivi un chemin renversé en temps de celui utilisé pour aller de A vers B. Il est alors aisé de démontrer l'égalité de Jarzynski comme conséquence de la relation de Crooks.

Cette égalité est maintenant très utilisée expérimentalement pour mesurer l'énergie libre dans des processus biologiques [52, 53], chimiques [54] et physiques [55].

### Relation de Hatano-Sasa

De la même façon que la relation de Jarzynski étudie la transition entre deux états d'équilibre, la relation de Hatano-Sasa étudie la transition de l'état A vers l'état B, où A et B désignent deux états stationnaires hors d'équilibre [56, 57]. L'idée est de décomposer la chaleur dissipée en deux contributions :

$$dQ \equiv dQ_{\text{HK}} + dQ_{\text{ex}}, \quad (1.53)$$

où  $dQ_{\text{HK}}$  désigne la chaleur "house keeping", c'est-à-dire la chaleur inévitablement dissipée pour maintenir le système dans un état stationnaire hors-équilibre. Cette quantité est reliée à l'entropie totale sous la forme :

$$Q_{\text{HK}} = T \Delta s_{\text{tot}}. \quad (1.54)$$

Pour une transition entre deux états stationnaires, nous avons une Relation de Fluctuation Intégré (IFT) pour la chaleur "house-keeping" [41] :

$$\langle \exp(-Q_{\text{HK}}/k_B T) \rangle = 1, \quad (1.55)$$

et la relation de Hatano-Sasa [57] :

$$\left\langle \exp \left( -[Q_{\text{ex}}/k_B T - \ln \left( \frac{p^s(\vec{x}, \lambda_B)}{p^s(\vec{x}, \lambda_A)} \right)] \right) \right\rangle = 1, \quad (1.56)$$

où  $p^s(\vec{x}; \lambda)$  est donnée par la distribution de probabilité stationnaire de la trajectoire  $\vec{x}$  pour des paramètres extérieurs  $\lambda$  donnés. Cette relation a été testée expérimentalement pour une particule colloïdale [58].

## 1.5 Conclusion

C'est dans ce contexte que s'inscrit notre étude des fluctuations thermiques d'un oscillateur harmonique modélisé par une équation de Langevin du deuxième ordre. L'égalité de Jarzynski avait été vérifiée pour ce système par Douarche *et al.* [59, 55]. Je me suis alors intéressé aux autres types de Relations de Fluctuation. Il est évident que le but n'est pas de tester ces Relations

de Fluctuation. En effet une simulation numérique d'une équation de Langevin est capable de répondre à cette question. Notre approche est de regarder, sur un système expérimental modèle, la faisabilité de la mesure de telles relations, leur pertinence, la validité des hypothèses et ainsi de s'interroger sur les informations que ces relations permettent d'obtenir sur le système et son comportement hors-équilibre. Ceci pourra se révéler particulièrement intéressant pour des études futures sur des systèmes réels dont la modélisation et la simulation de la dynamique sont difficiles.



## Chapitre 2

# Étude expérimentale du pendule de torsion

Nous allons nous intéresser au premier système étudié durant ma thèse : un oscillateur harmonique macroscopique soumis aux fluctuations thermiques, élément intéressant car il constitue le modèle de base d'un grand nombre de phénomènes physiques. Sur ce système, nous allons étudier expérimentalement différentes Relations de Fluctuation pour l'énergie injectée dans le système, pour la chaleur dissipée par celui-ci et enfin pour la production d'entropie totale, entropie nécessairement créée pour maintenir le système dans un état stationnaire hors-équilibre.

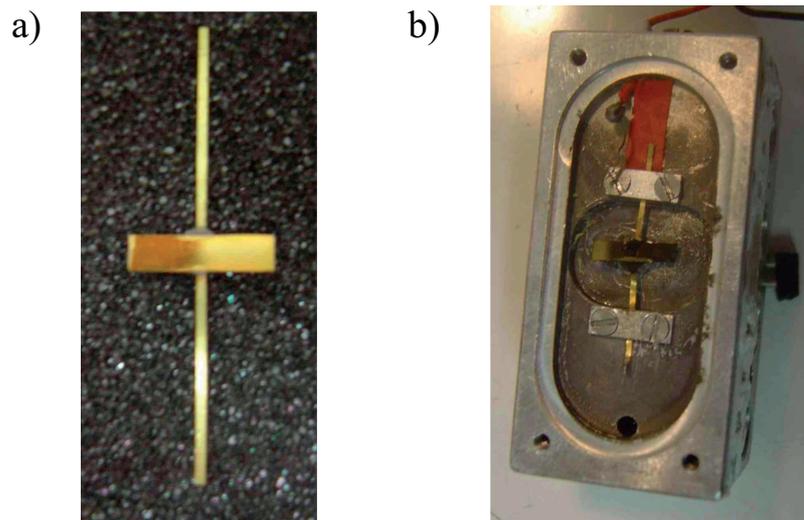


FIG. 2.1 – a) Photographie du pendule de torsion : un miroir de silice recouvert d'une couche d'or est collé au centre d'une baguette de laiton (échelle 1 : 2.5). b) Photographie de l'ensemble { cellule – pendule } : la baguette est encastrée à ses deux extrémités dans une cellule remplie d'un fluide visqueux (mélange eau-glycérol).

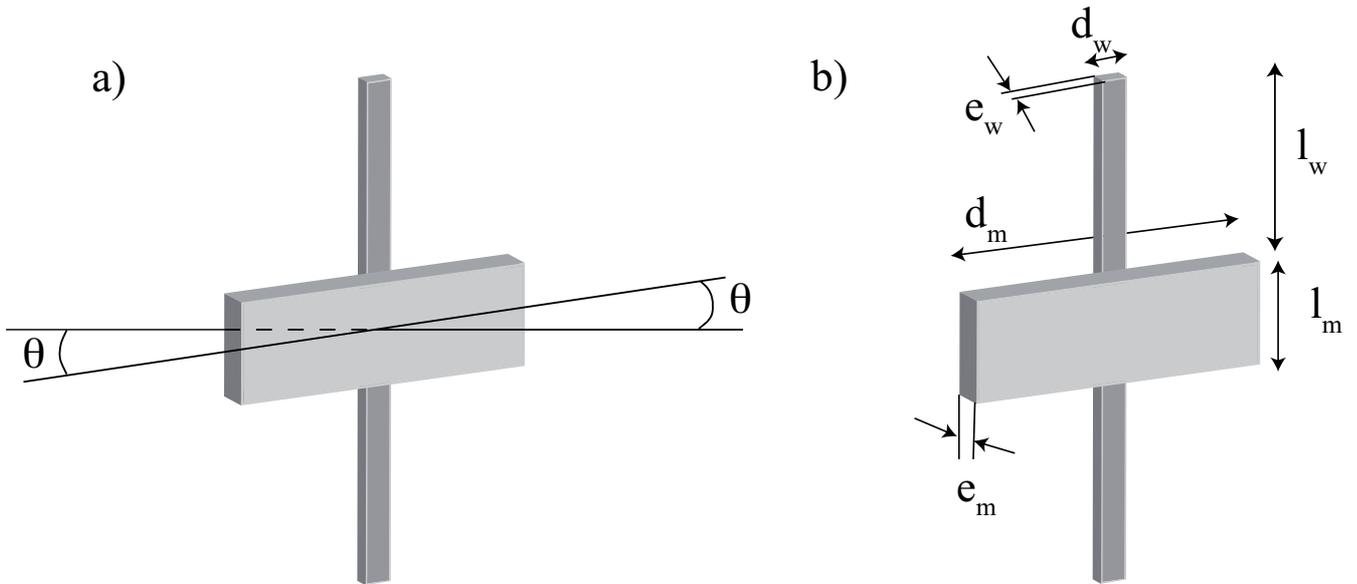


FIG. 2.2 – Schéma du pendule de torsion. a) Définition de l'angle  $\theta$ . b) Dimensions du pendule.

## 2.1 Réalisation du système expérimental

### 2.1.1 Description et modélisation de l'oscillateur

Le système d'étude est un pendule de torsion macroscopique sensible aux fluctuations thermiques (figure 2.1 a). Cet oscillateur, schématisé sur la figure 2.2, est composé d'un miroir de silice recouvert d'une fine couche d'or et collé au centre d'une tige de laiton. Les dimensions typiques du pendule sont données dans le tableau 2.1.

Baguette de laiton			Miroir de silice		
$l_w$	$d_w$	$e_w$	$l_m$	$d_m$	$e_m$
4 mm	0.5 mm	50 $\mu\text{m}$	2 mm	8 mm	1 mm

TAB. 2.1 – Dimensions du pendule de torsion.

L'ensemble ainsi constitué { baguette–miroir } est encastré par ses deux extrémités puis immergé dans un mélange eau-glycérol de concentration massique en glycérol 60% (voir figure 2.1b) . Dans la partie 2.1.2, nous justifierons le choix du fluide et des dimensions du système. On s'intéresse à la rotation du miroir causée par le bruit thermique. D'après le théorème du moment cinétique, la modélisation fait apparaître la constante de torsion  $C$  et le moment d'inertie  $I_{\text{eff}}$ . Nous allons estimer ces deux paramètres pour justifier le choix des dimensions du pendule. Il est nécessaire pour une étude quantitative d'identifier les différentes sources de dissipation et en particulier le coefficient de frottement visqueux du fluide.

#### Raideur du pendule

Lorsque le miroir pivote d'un angle  $\theta$  autour de son axe, la baguette exerce un couple de rappel élastique  $M_{\text{el}} = C\theta$ . L'expression de la constante de torsion  $C$  est obtenue par la théorie de

l'élasticité (page 64 de [60]) :

$$C = \frac{\mu d_w e_w^3}{3 \times 2 \times l_w}, \quad (2.1)$$

où  $\mu$  est le coefficient de Lamé du matériau utilisé :  $\mu = E/2(1 + \sigma)$ ;  $E$  est le module de Young du matériau et  $\sigma$  son coefficient de Poisson<sup>a</sup>. La valeur de la raideur de la tige est de l'ordre de :

$$C \sim 10^{-4} \text{ N.m.rad}^{-1}. \quad (2.2)$$

## Moment d'inertie

Pour décrire l'accélération angulaire  $\ddot{\theta}$  du pendule de torsion, il est nécessaire tout d'abord d'introduire son moment d'inertie :

$$I_{\text{pendule}} = I_{\text{miroir}} + I_{\text{baguette}} = \frac{m_m}{12}(d_m^2 + e_m^2) + \frac{m_w}{12}(d_w^2 + e_w^2). \quad (2.3)$$

$I_{\text{pendule}}$  est essentiellement dominé par celui du miroir<sup>b</sup> et sa valeur est voisine de :

$$I_{\text{pendule}} \sim 2 \cdot 10^{-10} \text{ kg.m}^2. \quad (2.4)$$

Ceci n'est toutefois pas exact dans un fluide. En effet pour mettre l'oscillateur en mouvement, il est nécessaire de déplacer du fluide. Un effet de masse ajoutée est donc à prendre en compte. Lamb effectue ce calcul dans le cas d'un solide de section elliptique en rotation à la vitesse  $\dot{\theta}$  autour de son axe; l'écoulement engendré par ce mouvement est supposé bidimensionnel, incompressible et irrotationnel (pages 86-88 de la référence [61]). L'énergie cinétique par unité de longueur du fluide  $T/l$  s'écrit alors :

$$\frac{T}{l} = \frac{1}{16} \pi \rho_f (a^2 - b^2)^2 \dot{\theta}^2, \quad (2.5)$$

où  $a$  et  $b$  représentent les longueurs des demi-axes de l'ellipse. La section de notre pendule de torsion est un rectangle allongé ( $d_m \gg e_m$ ). En le décrivant comme une ellipse de demi-axe  $a = d_m/2$  et  $b = e_m/2$ , nous obtenons un ordre de grandeur de l'énergie cinétique de l'écoulement engendré par la rotation du pendule (le fluide est supposé ne se déplacer que sur la longueur  $l_m$ ) :

$$T = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{128} \pi \rho_f l_m d_m^4 \right) \dot{\theta}^2 = \frac{1}{2} I_f \dot{\theta}^2. \quad (2.6)$$

L'effet de masse ajoutée est du même ordre de grandeur que l'inertie seule du pendule ( $I_f \sim 2 \cdot 10^{-10} \text{ kg.m}^2$ )<sup>c</sup>. L'accélération du système est ainsi décrite en utilisant un moment d'inertie effectif  $I_{\text{eff}}$ , somme du moment d'inertie du pendule de torsion et de celui du fluide déplacé :

$$I_{\text{eff}} = I_{\text{pendule}} + I_f \sim 4 \cdot 10^{-10} \text{ kg.m}^2. \quad (2.7)$$

---

<sup>a</sup>Pour le laiton,  $E = 110 \text{ GPa}$  et  $\sigma = 0.35$ .

<sup>b</sup>Masse volumique de la silice  $\rho_{\text{silice}} = 2270 \text{ kg.m}^{-3}$  et du laiton  $\rho_{\text{laiton}} = 8400 \text{ kg.m}^{-3}$ .

<sup>c</sup>Masse volumique du fluide  $\rho_{\text{fluide}} = 1153 \text{ kg.m}^{-3}$ .

## Dissipation

La description du système est complétée par la détermination du couple de frottement traduisant les sources de dissipation et d'amortissement. Celles-ci sont de deux types : la dissipation par frottements visqueux due au fluide environnant et la viscoélasticité du matériau (baguette en laiton). Le couple de frottement  $M_{\text{frottement}}$  s'écrit alors :

$$M_{\text{frottement}}(t) = -\nu\dot{\theta}(t) + \int_{-\infty}^t G(t-t')\dot{\theta}(t')dt', \quad (2.8)$$

où  $\nu$  est un coefficient de frottement visqueux,  $\dot{\theta}$  la vitesse angulaire du pendule et  $G(t-t')$  un terme mémoire traduisant la viscoélasticité (voir chapitre 6 de [62]). L'expression de  $G(t-t')$  est compliquée dans le domaine temporel mais prend une forme simple dans le domaine fréquentiel. La transformée de Fourier du couple de frottement s'écrit donc :

$$\hat{M}_{\text{frottement}}(f) = 2\pi i\nu f + iC'' . \quad (2.9)$$

L'effet de viscoélasticité est ainsi modélisé par une constante de raideur complexe  $C = C' + iC''$ , c'est-à-dire par l'ajout d'une partie imaginaire dans le module d'Young  $E = E' + iE''$ . La valeur du facteur de perte  $\tan \delta = E'/E''$  est tabulée pour différents métaux<sup>d</sup>.

Nous allons ensuite estimer le coefficient de frottement visqueux. Pour une sphère de rayon  $R$  en rotation autour d'un de ses axes à la vitesse  $\Omega$  dans un fluide de viscosité  $\eta$  à bas nombre de Reynolds, le couple exercé par le fluide sur la sphère s'exprime comme (page 130 de [62]) :

$$M_{\text{visqueux}} = 8\pi\eta R^3\Omega = 2S\eta R\Omega, \quad (2.10)$$

où  $S$  représente l'aire de la surface en contact avec le fluide. Pour le pendule de torsion, l'analogie de  $R\Omega$  est  $d_m\dot{\theta}$  et l'analogie de la surface est  $S = 2d_m l_m$ , le couple de frottements visqueux exercé sur le pendule s'estime comme<sup>e</sup> :

$$M_{\text{visqueux}} = -\nu\dot{\theta} \quad \text{avec} \quad \nu \sim 4d_m^2 l_m \eta, \quad (2.11)$$

$$\text{d'où} \quad \nu \sim 5.4 \times 10^{-9} \text{ kgm}^2\text{s}^{-1}. \quad (2.12)$$

Le fluide est choisi pour que sa viscosité soit suffisamment importante afin de négliger l'influence de la viscoélasticité sur le système, soit tel que  $\nu 2\pi f \gg C''$ . L'approximation est donc valable tant que  $f \gg 3$  Hz. Nous nous placerons toujours dans cette situation par la suite.

## Équation du mouvement

L'objectif de l'expérience est de mesurer les fluctuations thermiques angulaires du pendule décrit ci-dessus. Ces fluctuations sont résultantes des chocs incessants entre les particules fluides et le système. Elles sont modélisées par l'ajout d'un couple stochastique  $\xi(t)$ . Ce couple est un bruit blanc gaussien delta-corrélé en temps, c'est-à-dire :

$$\langle \xi(t) \rangle = 0 \quad \text{et} \quad \langle \xi(t)\xi(t+\tau) \rangle = (2k_B T\nu)\delta(\tau). \quad (2.13)$$

<sup>d</sup>Pour le laiton  $\tan \delta = 5 \cdot 10^{-3}$ .

<sup>e</sup>La viscosité cinématique du mélange eau-glycérol de concentration massique en glycérol 60% vaut  $\eta_f/\rho_f = 9.264$  cSt.

Les  $\langle \cdot \rangle$  désignent des moyennes d'ensemble. Le mouvement de la position angulaire  $\theta$  de l'oscillateur est décrit par une équation de Langevin du deuxième ordre :

$$I_{\text{eff}} \frac{d^2\theta}{dt^2} + \nu \frac{d\theta}{dt} + C\theta = \xi(t). \quad (2.14)$$

Dans la suite,  $\theta(t)$  sera décomposé en une trajectoire moyenne, notée  $\langle \theta(t) \rangle$  et des fluctuations autour de la trajectoire moyenne, notées  $\delta\theta(t)$ , soit  $\theta(t) = \langle \theta(t) \rangle + \delta\theta(t)$ . L'équation 2.14 décrit le pendule dans son état d'équilibre : la trajectoire moyenne est  $\langle \theta(t) \rangle = 0$  ; le système est ainsi entièrement décrit par ses fluctuations  $\delta\theta$ .

En résumé, ce système est équivalent à un oscillateur harmonique en torsion dont on observe les fluctuations thermiques et entièrement caractérisé par 3 paramètres :

- sa raideur  $C \sim 10^{-4} \text{ N.m.rad}^{-1}$ ,
- sa fréquence de résonance  $f_0 \equiv 1/(2\pi) \sqrt{\frac{C}{I_{\text{eff}}}} \sim 80 \text{ Hz}$ ,
- son temps de relaxation  $\tau_\alpha \equiv \frac{2I_{\text{eff}}}{\nu} \sim 100 \text{ ms}$ .

Les valeurs données ci-dessus sont caractéristiques de l'oscillateur ; cependant, une calibration préalable est nécessaire afin d'améliorer grandement la précision.

### 2.1.2 Amplitude des fluctuations et rapport signal sur bruit

Dans cette partie, nous allons déterminer différents ordres de grandeur sur l'amplitude des fluctuations thermiques puis introduire la notion de rapport signal sur bruit. Ceci permettra de justifier le choix de la méthode de mesure de la position angulaire du pendule.

La transformée de Fourier de l'équation du mouvement (éq. 2.14) donne :

$$\hat{\delta\theta}(f) = \frac{\hat{\xi}(f)}{(-I_{\text{eff}}4\pi^2 f^2 + C + i2\pi\nu f)}. \quad (2.15)$$

Le spectre des fluctuations d'équilibre est égal au carré du module de l'expression 2.15 (en ne tenant compte que des fréquences positives) :

$$S_{\delta\theta}(f) = \frac{4k_B T \nu}{16\pi^4 I_{\text{eff}}^2 \left( (f_0^2 - f^2)^2 + \frac{1}{\pi^2} \left( \frac{f}{\tau_\alpha} \right)^2 \right)}. \quad (2.16)$$

La variance des fluctuations est obtenue en intégrant le spectre des fluctuations sur l'ensemble des fréquences ce qui donne en fait l'équipartition de l'énergie :

$$\langle \delta\theta^2 \rangle = \int_0^{+\infty} S_{\delta\theta}(f) df = \frac{k_B T}{C}. \quad (2.17)$$

À température ambiante  $T \sim 297 \text{ K}$ , les fluctuations du système d'étude ont ainsi une amplitude typique  $\delta\theta_{rms} \equiv \sqrt{\langle \delta\theta^2 \rangle} = (k_B T / C)^{1/2} \sim 6 \cdot 10^{-9} \text{ rad}$ . L'extrémité du miroir se déplace d'une distance de 24 pm. Le déplacement à mesurer est ainsi plus faible d'environ 8 ordres de grandeur que l'épaisseur du miroir. Nous devons donc effectuer une mesure d'une très grande précision.

Avec le même type de raisonnement, on obtient l'ordre de grandeur de la variance des fluctuations de vitesse angulaire :  $\delta\dot{\theta}_{rms} = 2\pi f_0 \delta\theta_{rms} = (k_B T / I_{\text{eff}})^{1/2} \sim 4 \cdot 10^{-6} \text{ rad.s}^{-1}$ .

À basse fréquence ( $f < f_0$ ), le spectre est plat et s'écrit :

$$[S_{\delta\theta}]^{1/2} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\tau_\alpha C 16\pi^4 f_0^2}} \sim 10^{-11} \text{ rad}/\sqrt{\text{Hz}}. \quad (2.18)$$

Les fluctuations angulaires sont ainsi d'autant plus grandes que  $C$  est petit. Les dimensions ont donc été optimisées pour favoriser la mesure de  $\delta\theta$  mais également pour que la fréquence de résonance soit de l'ordre de la centaine de hertz pour des raisons pratiques au niveau expérimental. Pour s'affranchir au mieux des vibrations environnementales, cette résonance doit être bien supérieure à quelques hertz ; on la choisit de plus pas trop élevée pour que la fréquence d'acquisition nécessaire ne dépasse pas la valeur maximale tolérée par la carte d'acquisition utilisée (102.4 kHz). Or pour bien résoudre une sinusoïde, il est nécessaire de choisir une fréquence d'acquisition au moins 10 fois supérieure à la fréquence du sinus. C'est pourquoi nous souhaitons que la fréquence de résonance du pendule soit comprise entre 100 Hz et 1 kHz.

Il est intéressant de regarder le rapport signal sur bruit  $\Lambda$ , qui caractérise le rapport entre le signal des fluctuations thermiques  $\delta\theta_{\text{therm}}$  et le bruit environnemental  $\delta\theta_{\text{env}}$  :

$$\Lambda(f) = \frac{\langle |\delta\theta_{\text{therm}}|^2(f) \rangle}{\langle |\delta\theta_{\text{env}}|^2(f) \rangle}. \quad (2.19)$$

Expérimentalement, il est nécessaire de maximiser  $\Lambda$ . Le mouvement  $\delta\theta_{\text{env}}$  induit par le bruit environnemental s'estime en considérant que le support de l'oscillateur est soumis à une accélération  $a_{\text{env}}$  à laquelle il répond linéairement via le couple  $M_{\text{env}} = I_{\text{eff}} a_{\text{env}}$ . Le rapport signal sur bruit se déduit alors des relations 2.15 et 2.16 :

$$\Lambda = \frac{4k_B T \nu}{I_{\text{eff}}^2 |a_{\text{env}}|^2}. \quad (2.20)$$

La dissipation visqueuse doit ainsi être maximisée et l'inertie minimisée.

Nous voyons qu'un compromis doit être trouvé pour maximiser à la fois l'amplitude des fluctuations et le rapport signal sur bruit tout en conservant la fréquence de résonance vers la centaine de hertz et en fabriquant un objet de dimension millimétrique. Les dimensions du pendule présentées ici nous ont permis de réaliser un tel compromis. Les fluctuations angulaires que l'on souhaite alors mesurer sont faibles et nécessitent une mesure interférométrique de grande précision que nous allons détailler dans la partie suivante.

### 2.1.3 Interférométrie à contraste de phase

L'interféromètre, schématisé sur la figure 2.3, est inspiré des travaux de Nomarski [63, 64, 65]. Cet instrument a été optimisé durant trois thèses expérimentales au laboratoire de Physique de l'ENS Lyon [66, 67, 68, 59, 69]. Je vais rappeler ici le principe général de la mesure et la méthode d'isolation de l'interféromètre du bruit environnemental.

#### Principe

On utilise un laser Hélium-Néon (Melles Griot 05 STP903) de longueur d'onde  $\lambda = 632.8 \pm 10^{-6}$  nm (puissance de sortie 1.5 mW). Ce laser peut être stabilisé en fréquence ou en intensité. Nous ferons le choix de le stabiliser en fréquence puisque, comme nous le verrons par la suite, la mesure est insensible aux fluctuations d'intensité lumineuse. Ce faisceau traverse ensuite un

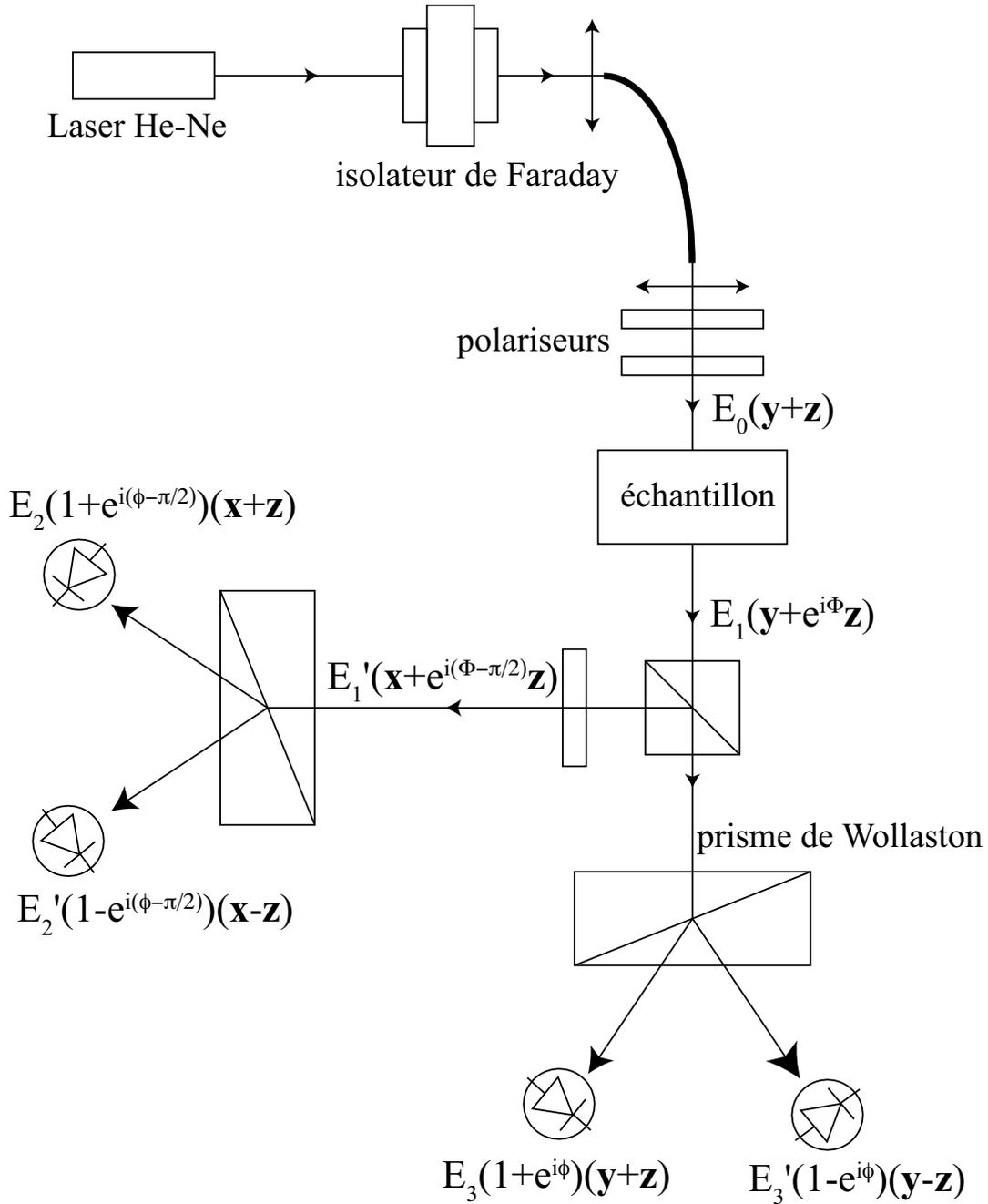


FIG. 2.3 – L'interféromètre se décompose en 3 étages. Le premier étage forme la partie d'émission : un faisceau laser provient d'un laser He-Ne, stabilisé en fréquence, puis traverse un isolateur de Faraday. Il entre ensuite dans une fibre optique monomode permettant d'acheminer de manière souple le faisceau vers l'échantillon. Deux polariseurs permettent d'assurer la polarisation à  $45^\circ$  en sortie de fibre. Le second étage est la partie de l'échantillon. Un déphasage  $\Phi$  apparaît entre les polarisations  $\vec{y}$  et  $\vec{z}$ . La dernière partie est la partie d'analyse de l'échantillon, composée de deux bras. Le premier permet, via un prisme de Wollaston et deux photodiodes à avalanche, de mesurer le cosinus du déphasage. Par l'ajout d'une lame quart-d'onde sur le chemin du deuxième bras et le même système d'analyse, on mesure le sinus du déphasage. On obtient ainsi une mesure des fluctuations du déphasage  $\delta\Phi$  indépendante de la phase moyenne.

isolateur de Faraday (ConOptics 711/720s). Cet isolateur a pour rôle d'empêcher le retour inverse de la lumière et ainsi ne pas déstabiliser le laser à cause d'une réflexion parasite à l'intérieur de la cavité. Une lentille convergente permet de focaliser le faisceau sur l'entrée d'une fibre optique monomode (Thorlabs P1-630A-FC-2). L'extrémité est biseautée afin d'éviter le retour inverse de la lumière. Nous pouvons ainsi acheminer le faisceau de manière simple et pratique au niveau du montage expérimental. En sortie de la fibre optique, le faisceau est spatialement très propre mais fortement divergent ; le faisceau passe de ce fait dans une lentille convergente pour obtenir une focalisation appropriée. Il est ensuite polarisé à  $45^\circ$  par un ensemble de deux polariseurs (un prisme Glan-Taylor et un polariseur dichroïque). Le champ électrique associé à ce faisceau s'écrit :  $\vec{E} = E_0(\vec{y} + \vec{z})$ . La puissance obtenue en sortie est de l'ordre de  $800 \mu\text{W}$ . La perte vient principalement du passage dans la fibre optique monomode. Cet ensemble constitue la première partie du montage interférométrique.

Ce faisceau laser traverse ensuite l'échantillon de mesure (seconde partie du montage interférométrique). Cet échantillon introduit un déphasage entre les directions  $\vec{y}$  et  $\vec{z}$ , c'est-à-dire  $\vec{E}_{\text{transmis}} = E_1(\vec{y} + e^{i\Phi}\vec{z})$ . Toutefois, il n'y a pas d'interférences puisque le déphasage apparaît sur deux faisceaux de polarisations orthogonales. Durant ma thèse, j'ai utilisé différents types d'échantillons. Je les détaillerai dans les parties correspondantes. Le faisceau en sortie de l'échantillon est divisé en deux par un cube séparateur de faisceau (Melles Griot 03 PPW003) et traverse ensuite deux bras formant la tête d'analyse de l'interféromètre. Le premier bras est constitué d'un prisme de Wollaston (Melles Griot 03 PWS003) orienté à  $45^\circ$  par rapport au rayon incident ; deux faisceaux, séparés de  $60^\circ$ , sont alors transmis. Chacun est polarisé selon une combinaison linéaire des faisceaux incidents de champ électrique  $\vec{E}_a = E_3(1 + e^{i\Phi})(\vec{y} + \vec{z})$  et  $\vec{E}_b = E_3(1 - e^{i\Phi})(\vec{y} - \vec{z})$ . C'est à ce niveau que les deux faisceaux interfèrent et que des franges sont visibles. Les intensités lumineuses de chacun de ces faisceaux sont recueillies par des photodiodes à avalanche. Au moyen d'une électronique adaptée, les intensités délivrées par les photodiodes sont amplifiées (gain modulable) puis traitées de manière analogique par un amplificateur faible bruit. Il est ainsi possible d'obtenir leur somme ( $V_{\text{sum}} = V_a + V_b$ ), leur différence ( $V_{\text{diff}} = V_a - V_b$ ) et leur différence normalisée par la somme  $V_{\text{norm}} = -10 \frac{V_{\text{diff}}}{V_{\text{sum}}}$ <sup>f</sup>. Les intensités lumineuses mesurées sur chacune des photodiodes sont

$$I_a = I_0 (1 + \cos(\Phi)) \quad \text{et} \quad I_b = I_0 (1 - \cos(\Phi)), \quad (2.21)$$

où  $I_0 = 4|E_3|^2$  représente l'intensité du faisceau incident. Sur le bras 1, la tension normalisée obtenue après amplification (aussi appelée contraste  $C_1$ ) s'écrit donc :

$$C_1 \equiv \frac{V_{\text{diff}}}{V_{\text{sum}}} = \cos(\Phi). \quad (2.22)$$

Le second bras de l'interféromètre est identique au premier, si ce n'est que sur le trajet optique est placée une lame quart d'onde de lignes neutres  $\vec{y}$  et  $\vec{z}$ . Les deux polarisations sont ainsi déphasées d'un facteur  $\pi/2$  supplémentaire. Le champ électrique transmis s'écrit :  $E'_3(\vec{y} + e^{i(\Phi+\pi/2)}\vec{z})$ . La suite est constituée d'un prisme de Wollaston et de deux photodiodes identiques à ceux présents dans le premier bras de l'interféromètre. Les intensités lumineuses mesurées par les photodiodes sont dans ce cas ( $I'_0 = 4|E'_3|^2$ ) :

$$I'_a = I'_0 (1 + \cos(\Phi + \pi/2)) = I'_0 (1 - \sin(\Phi)) \quad ; \quad I'_b = I'_0 (1 + \sin(\Phi)). \quad (2.23)$$

<sup>f</sup>Pour un fonctionnement correct, le diviseur  $V_{\text{sum}}$  doit être compris entre 2,5 V et 10 V.

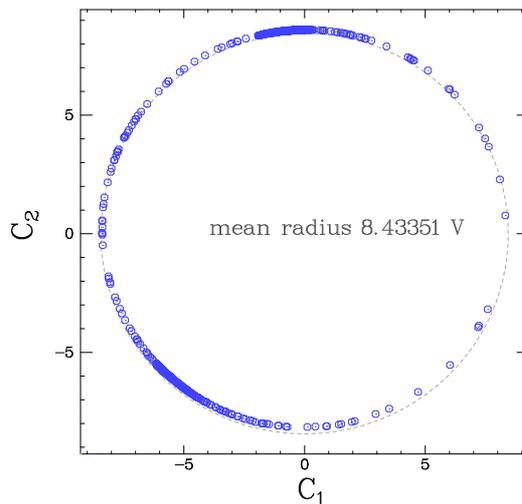


FIG. 2.4 – Visualisation à l'oscilloscope du contraste :  $C_2$  est tracée en fonction de  $C_1$ . Un cercle est alors visible sur l'oscilloscope : les points  $\circ$  représentent un échantillon de différentes mesures. La ligne pointillée est la modélisation circulaire des résultats. Le rayon du cercle dépend de la qualité des surfaces rencontrées par le faisceau laser. Ici le rayon typique est d'environ 8 V, le contraste est alors excellent. Un écart au cercle est visible, conséquence inévitable du réglage optique.

Le contraste sur le second bras  $C_2$  est ainsi :

$$C_2 \equiv \frac{V_{\text{diff}}}{V_{\text{sum}}} = \sin(\Phi). \quad (2.24)$$

Le contraste peut s'écrire sous forme complexe :

$$C = C_1 + i C_2. \quad (2.25)$$

Cette relation (éq. 2.25) définit un cercle de rayon unité paramétré par  $\Phi$  dans le plan complexe. L'interféromètre est correctement réglé lorsque, sur l'oscilloscope connecté aux sorties normalisées de l'amplificateur faible bruit et placé en mode XY, un cercle centré sur l'origine est observé. En pratique, le rayon du cercle observé n'est pas 1 mais correspond au facteur de proportionnalité entre la tension  $V_{\text{norm}}$  et le rapport  $V_{\text{diff}}/V_{\text{sum}}$  soit 10 V. Toutefois comme l'extinction n'est jamais parfaite, ce facteur est diminué par rapport à sa valeur 10 V. Il dépend fortement de l'état de surface des instruments d'optique rencontrés sur le trajet du faisceau. Typiquement, un bon contraste est obtenu pour un rayon supérieur à 6 V (fig. 2.4).

Pour mesurer le déphasage  $\Phi$ , il suffit en pratique d'inverser la relation (2.25). L'inversion est réalisée de manière numérique à l'aide d'une carte d'acquisition 24 bits (PXI National Instrument, NI4472). La sensibilité de l'interféromètre, définie par  $|\partial C/\partial \Phi|$ , est indépendante de la valeur  $\Phi$ , et donc de la position sur le cercle. La mesure simultanée de la valeur du sinus et du cosinus de  $\Phi$  donne la valeur de  $\Phi$  modulo  $2\pi$ , mais également les variations de  $\Phi$  avec une sensibilité indépendante de l'angle.

### Isolation du montage

Il est important de diminuer au maximum l'influence de l'environnement sur nos mesures. Le but est donc d'isoler le montage de toutes les vibrations externes. Celles-ci sont essentiellement de deux types : acoustiques et mécaniques.



FIG. 2.5 – Photographie du dispositif d'isolation. L'interféromètre est fixé sur un plateau en Dural relié à deux tiges d'acier en flexion via des chaînes et un fil de torsion. Ces barres d'acier sont encastrées à 1.5 m au-dessus d'une table optique via trois poutres en Dural.

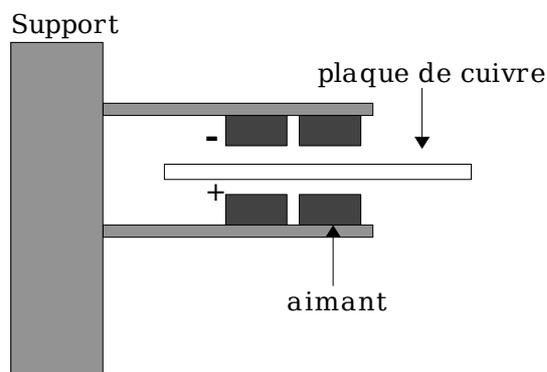


FIG. 2.6 – Schéma de l'amortissement. Une plaque de cuivre est fixée au plateau en Dural; celle-ci se déplace au milieu d'aimants dont les faces de pôles opposés sont en vis-à-vis. Une force d'amortissement va s'exercer sur la plaque à cause de l'apparition de courants de Foucault.



FIG. 2.7 – Photographie du système d'amortissement. Plusieurs amortisseurs décrits sur le schéma 2.6 sont placés sur le contour du plateau. Ceux-ci permettent d'assurer un amortissement dans les directions horizontale et verticale mais également sur les mouvements de rotation de l'ensemble du système d'isolation.

**Acoustique** Le système expérimental est placé dans une pièce fermée, isolée des autres salles. Aucune machine bruyante n'est placée à proximité de l'interféromètre. Des mousses acoustiques ont été placées au niveau des jointures des portes pour diminuer les effets de courant d'air et atténuer le bruit acoustique qui se couple avec le pendule et le système de mesure donnant ainsi du bruit mécanique. Les expériences sont de plus réalisées la nuit, lorsque le système de ventilation général de l'école est arrêté, permettant ainsi de diminuer les résonances parasites.

**Mécanique** Les vibrations mécaniques sont transmises au système par l'intermédiaire de son support. Afin d'isoler l'interféromètre, nous avons utilisé durant cette thèse deux tables optiques. La première est munie d'un plateau en nid d'abeille de taille  $150 \times 100 \times 210$  mm posé sur quatre pieds munis d'amortisseurs pneumatiques. Un système de capteurs magnétiques permet de stabiliser la table sur sa position d'équilibre tout en évitant les frottements solides. Ce type de système d'isolation permet d'assurer un filtrage des fréquences supérieures à quelques hertz dans les directions horizontale et verticale.

Une seconde table optique a été achetée durant ma thèse. Le plateau (07 OTM 544) est plus épais et plus large ( $1750 \text{ mm} \times 1250 \text{ mm} \times 310 \text{ mm}$ ) ; il est ainsi plus lourd et permet de diminuer les fréquences de résonance d'un facteur environ égal à 5 et d'obtenir un filtrage au-delà de quelques dixièmes de hertz. De nouveaux pieds (07 STI 033) ont également été achetés, assurant un sur-amortissement à la fois dans les directions horizontale et verticale.

Si cette isolation est suffisante dans le cadre de l'étude des transitions de phase (partie II), le rapport signal sur bruit étant très bon (plus de 3 ordres de grandeur), elle ne l'est pas pour l'étude du pendule de torsion où le rapport signal sur bruit est d'un ordre de grandeur. Certaines fréquences de résonance parasites ne sont ainsi pas suffisamment atténuées par le filtrage : résonances parasites

aux fréquences de 15 Hz, 22 Hz et 45 Hz comme nous le verrons par la suite (partie 2.1.3). Nous souhaitons ainsi diminuer les fréquences de résonance du filtrage mécaniques pour atténuer plus ces fréquences parasites : un nouvel étage d'isolation est réalisé. Je vais commencer par décrire le système d'isolation tel qu'il était quand j'ai démarré ma thèse puis je détaillerai les améliorations réalisées depuis (pour les précédentes étapes d'isolation, voir [66, 68, 59]). L'isolation ajoutée est inspirée de l'isolation sismique du projet Virgo [70] composée de sept pendules inversés en série. Nous nous contenterons dans notre situation d'un seul pendule non inversé (figure 2.5). L'interféromètre et le système d'étude sont fixés sur un plateau en Dural ( $L_p = 50 \text{ mm} \times l_p = 28 \text{ mm} \times e_p = 2 \text{ mm}$ ). Celui-ci est suspendu à l'aide de chaînettes à une tige de torsion en acier en série avec une poutre en flexion. La poutre en flexion est en acier harmonique de forme triangulaire. Celle-ci est fixée à la table optique précédente l'aide de trois piliers en Dural.

Du point de vue des vibrations horizontales, le système est équivalent à un pendule de longueur  $L$  dans le champ de pesanteur. La réponse de ce système à une vibration externe de pulsation  $\omega$  s'écrit  $(-\omega^2 + g/L)^{-1}$ . Le système correspond ainsi à la réponse d'un oscillateur harmonique de fréquence de résonance  $f_H = 1/(2\pi)\sqrt{g/L}$  permettant de réaliser un filtrage basse fréquence. Les vibrations extérieures de fréquences supérieures à  $f_H$  ne seront pas visibles par l'interféromètre et le pendule de torsion. Nous cherchons à rendre  $L$  la plus élevée possible, pour diminuer  $f_H$  au maximum. La hauteur disponible est de 1,5 m ce qui donne une fréquence horizontale  $f_H \sim 0,4 \text{ Hz}$ .

Du point de vue des vibrations verticales, le système est équivalent à une tige en flexion possédant une masse  $M$  à son extrémité. De même que le pendule pesant, ce système va filtrer les fréquences supérieures à la fréquence de résonance du système. Le système est composé de deux barres de flexion en parallèle de dimension (1 m  $\times$  38 mm  $\times$  4 mm) fortement déformées. La masse du plateau est environ  $M = 15 \text{ kg}$ . Ceci donne une fréquence de résonance de l'ordre de  $f_V \sim 0,7 \text{ Hz}$ .

Le plateau muni des chaînes est relié aux deux barres en flexion au moyen d'une tige de torsion en acier harmonique de longueur 10 cm et de rayon 0.75 mm. La constante de torsion de cette tige s'écrit :  $C = \mu\pi R^4/2 \sim 10^{-2} \text{ N.m.rad}^{-1}$ . Le moment d'inertie est essentiellement constitué de celui du plateau et vaut :  $I = m(L_p^2 + l_p^2)/12 \sim 10^{-1} \text{ kg.m}^2$ . La fréquence de résonance en torsion s'écrit donc  $f = 1/(2\pi)\sqrt{C/I} \sim 0,1 \text{ Hz}$ . Un troisième étage d'isolation est ainsi obtenu.

**Amortissement** Ce système présente toutefois des limites ; des instabilités peuvent apparaître et le plateau peut se mettre à osciller avec une grande amplitude. Pour cela nous avons modifié le système d'amortissement déjà existant. À l'origine, des aimants avaient été placés sur la table optique sous le plateau en suspension. Nous nous sommes inspirés des freins de TGV pour utiliser les courants de Foucault pour sur-amortir le système. La géométrie choisie est celle du schéma 2.6. Pour obtenir un ordre de grandeur du temps d'amortissement, nous allons supposer qu'une plaque de cuivre se déplace à une vitesse  $v$  dans un champ magnétique  $B$  uniforme. Les charges à l'intérieur de l'élément de cuivre sont ainsi animées d'une vitesse  $v$ . La force de Lorentz s'exerçant sur ces charges s'écrit :  $F_m = qBv = qE_m$ . La force électromotrice s'écrit comme :  $e = \int_{\text{circuit}} \vec{E}_m \cdot d\vec{l} = qBva$  où  $a$  correspond à la longueur du circuit. On en déduit que la dissipation par effet Joule  $p_{\text{diss}} = \sigma_{\text{Cu}}e^2$  est celle d'un frottement de type visqueux. La plaque sera donc amortie, et le coefficient d'amortissement s'écrira comme  $B^2\sigma_{\text{Cu}}$ . L'amortissement sera donc meilleur si le métal utilisé est bon conducteur, d'où le choix du cuivre, et si le champ magnétique est fort. Pour cela, nous utilisons des aimants en Néodyme-Fer-Bore de champ magnétique  $\sim 1000 \text{ Gauss}$ , les faces de pôles opposés étant en vis-à-vis. Sur la photographie de la figure 2.7, nous pouvons voir que plusieurs amortisseurs de ce type ont été placés sur le plateau permettant d'amortir les vibrations

horizontales, verticales et de rotation. Le système devient alors sur-amorti : il faut moins d'une oscillation au système pour que celui-ci retrouve sa position d'équilibre.

L'ajout des plaques de cuivre ne modifie pas l'isolation précédente et l'améliore. En effet, ces plaques augmentent la masse et le moment d'inertie du plateau. De ce fait, les fréquences de résonance horizontale et de torsion se trouvent être diminuées. Une dernière amélioration est apportée : pour éviter le passage des particules de poussière au niveau du faisceau, un tube anodisé est placé autour du trajet du faisceau.

Nous allons dans un premier temps nous intéresser au bruit de l'interféromètre.

### Mesure du bruit de l'interféromètre

Nous allons choisir un échantillon qui n'engendre qu'un très faible déphasage  $\Phi$ , c'est-à-dire tel que les fluctuations de  $\Phi$  dues à cet échantillon soient plus faibles que l'ensemble du bruit de l'interféromètre. Ce bruit comprend les variations lentes, celles dues aux dérives thermiques du montage et à la relaxation de l'isolation, mais également le bruit de l'électronique.

Pour cela, le faisceau émergent de l'étage 1 de l'interféromètre est séparé par une lame de calcite (Melles Griot 03 PBD012) dont les directions principales sont  $\vec{y}$  et  $\vec{z}$ . Le rayon lumineux est ainsi dédoublé en deux faisceaux parallèles, de polarisations orthogonales (l'une est  $\vec{y}$  et l'autre  $\vec{z}$ ) mais latéralement distants de 4 mm. Un déphasage constant entre les deux faisceaux est imposé. Chacun de ces faisceaux va se réfléchir sur un miroir (schéma de la figure 2.8). Il est indispensable que le miroir possède une excellente planéité pour que la distance entre les deux faisceaux ne soit pas modifiée par la réflexion. Une différence de chemin optique  $\delta L$  entre les deux faisceaux entraînent un déphasage entre les deux faisceaux :

$$\Phi = \frac{2\pi}{\lambda} \delta L. \quad (2.26)$$

Le miroir fixe est suffisamment épais pour que  $\delta L$  soit constant, c'est-à-dire les modes propres du miroir sont d'amplitude négligeable. Le spectre du signal obtenu est donné sur la figure 2.9. Le bruit de fond de l'interféromètre est proche de  $\delta \hat{L}_{\text{fond}} \sim 5 - 10 \cdot 10^{-14} \text{ m/Hz}^{1/2}$ .

#### 2.1.4 Fluctuations angulaires du pendule de torsion

Le miroir utilisé dans la mesure du bruit de l'interféromètre est remplacé par le pendule de torsion (figure 2.8). Les deux faisceaux viennent se réfléchir sur le miroir recouvert de la fine pellicule d'or. La différence de chemin optique  $\delta L$  entre les deux faisceaux est proportionnelle à l'angle de torsion  $\theta$  ; la variance des fluctuations étant de 3 nrad, on est bien évidemment dans la limite des petits angles. Le déphasage est ainsi proportionnel à l'angle  $\theta$ .

$$\Phi = \frac{2\pi}{\lambda} n 2 \delta L = \frac{2\pi}{\lambda} n 2 \theta d, \quad (2.27)$$

où  $n$  est l'indice optique du milieu dans lequel se trouve le pendule<sup>§</sup>. En terme d'angle, le bruit de fond de l'interféromètre pour le mélange eau-glycérol est de  $\hat{\theta}_{\text{fond}} = \delta \hat{L}_{\text{fond}} / d = \sim 4 \times 10^{-12} \text{ rad}/\sqrt{\text{Hz}}$ . Il y a quasiment un ordre de grandeur d'écart par rapport à la valeur du spectre des fluctuations angulaires à basse fréquence donné dans la partie 2.1.2 ; ceci justifie l'utilisation de l'interféromètre pour les mesures du bruit thermique de l'oscillateur harmonique. Le déplacement que nous souhaitons mesurer est de l'ordre de 24 pm et est inférieur à la taille d'un atome. Il est donc logique de

---

<sup>§</sup> $n_{\text{air}} = 1$  pour l'air ou  $n_{\text{fluide}} = 1.4129$  pour le mélange eau-glycérol à 60 % de concentration massique en glycérol.

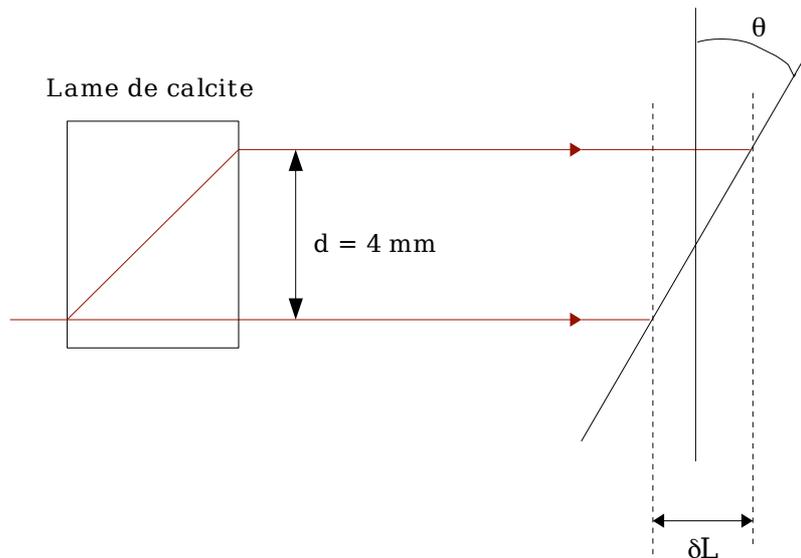


FIG. 2.8 – Schéma de la mesure du bruit de fond de l'interféromètre et des fluctuations thermiques du pendule de torsion. Le faisceau émergent est divisé en deux faisceaux parallèles de polarisations orthogonales séparés d'une distance  $d = 4 \text{ mm}$ . Ces faisceaux se réfléchissent ensuite sur un miroir. Une différence de chemin optique  $\delta L$  existe entre les deux faisceaux responsable d'un déphasage  $\Phi$ . Ce miroir est dans un premier temps un miroir fixe permettant de mesurer le bruit de fond de l'interféromètre. Dans un deuxième temps, le miroir est celui fixé sur la baguette de laiton : les fluctuations du déphasage  $\Phi$  sont alors proportionnelles aux fluctuations angulaires  $\delta\theta$ .

s'interroger sur l'influence de la mécanique quantique sur ce système. Cependant la mesure n'est pas réalisée sur un seul atome, mais sur la section du faisceau laser se réfléchissant sur le miroir, c'est-à-dire  $S_{\text{faisceau}} \sim 1 \text{ mm}$ , ce qui correspond à une moyenne sur  $10^{12}$  atomes environ. Il en est de même pour l'influence de la rugosité du miroir<sup>h</sup>.

La figure 2.9 montre trois spectres : le bruit de fond de l'interféromètre, le spectre de fluctuations de l'oscillateur dans l'air et le spectre de fluctuations de l'oscillateur dans le mélange eau-glycérol. La présence du fluide modifie la fréquence de résonance et la diminue d'un facteur relativement important (environ 2/3) : c'est l'effet de masse ajoutée. Ces deux spectres sont, comme attendu, supérieurs au bruit de fond de l'interféromètre d'environ un ordre de grandeur : les seules fluctuations visibles sont ainsi les fluctuations angulaires du pendule. La forme lorentzienne du spectre indique que la modélisation du pendule de torsion par un oscillateur harmonique est adéquate. La principale différence entre ces deux spectres est le comportement viscoélastique. À basse fréquence, celui-ci se traduit par l'observation d'une décroissance du spectre en  $f^{-1/2}$ . Celle-ci est plus marquée pour le pendule dans l'air que dans l'eau. En effet, l'ajout du fluide augmente la dissipation visqueuse. La viscoélasticité devient alors seulement visible en dessous de 3 Hz pour le pendule immergé et sera négligée dans la modélisation.

D'un spectre, il est simple de déduire la fréquence de résonance du pendule  $f_0 = 217 \text{ Hz}$  dans le fluide. La dynamique du système est imposée par le voisinage du pic de résonance ; nous allons ainsi filtrer passe-bas le signal au-delà de 500 Hz et passe-haut à une fréquence de 1 Hz. Le bruit de mesure sur cette bande de fréquence a une amplitude de  $9 \cdot 10^{-11} \text{ rad}$  et l'amplitude des fluctuations

<sup>h</sup>Pour de la silice, la hauteur maximale d'un pic de rugosité est inférieure à 10 nm. La moyenne est réalisée sur un grand nombre d'éléments indépendants car la section du faisceau divisée par la surface d'un pic est supérieur de  $10^6$ . L'erreur sur la différence de marche est donc inférieure à  $10^{-2} \text{ pm}$ .

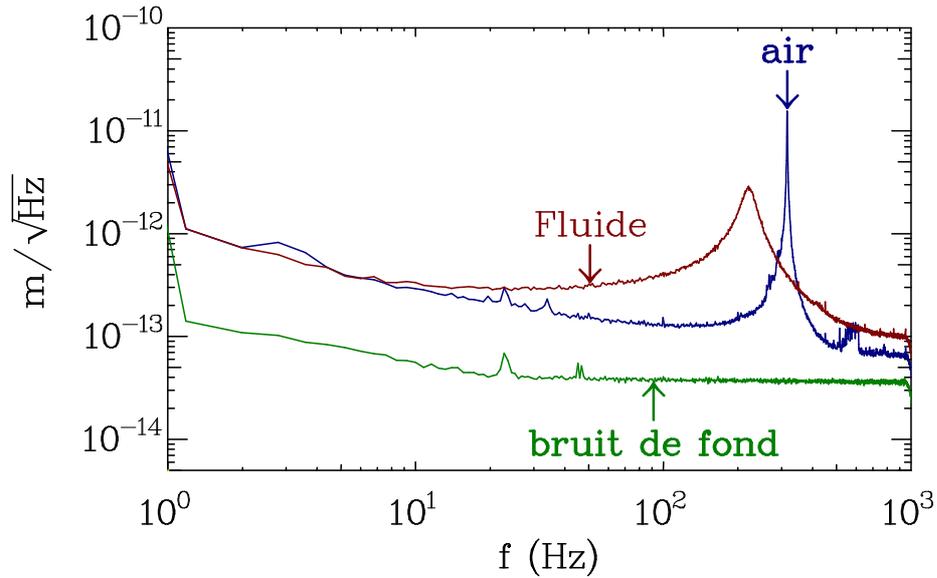


FIG. 2.9 – Spectre en amplitude. La ligne de base située aux alentours de  $8 \cdot 10^{-14} \text{ m/Hz}^{1/2}$  représente le bruit de fond de l'interféromètre. Les deux autres courbes comparent les comportements du pendule de torsion placé dans l'air ou dans un fluide visqueux. Les deux spectres sont un ordre de grandeur au-dessus de la ligne de base, les fluctuations mesurées par l'interféromètre correspondent ainsi uniquement aux fluctuations angulaires du pendule de torsion. Le comportement viscoélastique est visible jusqu'à plus haute fréquence pour le pendule dans l'air que pour le pendule immergé. La différence entre les fréquences de résonance correspond à la différence de correction apportée au moment d'inertie par le fluide déplacé (correction plus importante dans le cas immergé dans un fluide que dans le cas air).

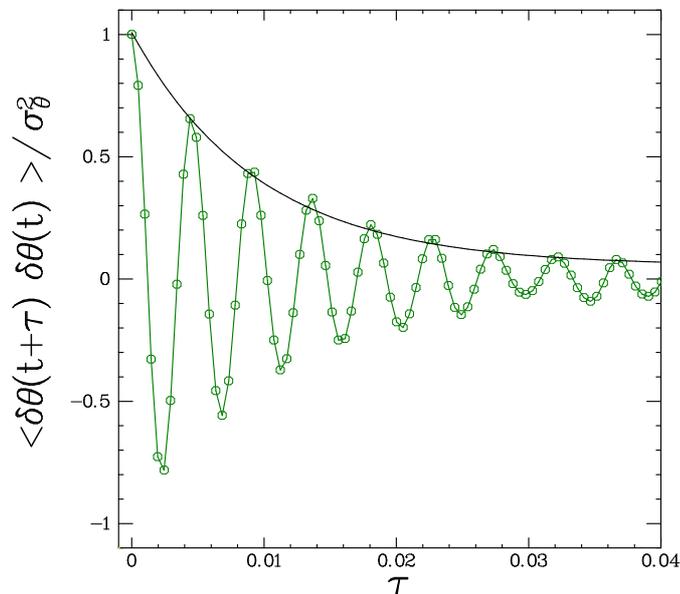


FIG. 2.10 – Fonction d'auto-corrélation des fluctuations. Celle-ci oscille à une fréquence voisine de 217 Hz, qui est la fréquence de résonance du pendule. La décroissance exponentielle de l'amplitude donne le temps de relaxation du système, soit  $\tau_\alpha = 9.5 \text{ ms}$ .

angulaires est de l'ordre de 3 nrad. La raideur est donnée par la variance des fluctuations angulaires  $C = k_B T / \sigma_{\delta\theta}^2 = 4.65 \cdot 10^{-4} \text{ N.m.rad}^{-1}$  (équipartition de l'énergie); les erreurs sur la mesure de  $C$  sont donc inférieures à 3 %. Le temps de relaxation peut être déterminé en calculant la fonction d'auto-corrélation  $C_\theta(\tau) = \langle \theta(t+\tau)\theta(t) \rangle$  du système (figure 2.10). Celle-ci est une fonction sinusoidale amortie de fréquence voisine  $f_0$ . Le temps de décroissance de l'amplitude de  $C_\theta(\tau)$  est égal au temps de relaxation du système, c'est-à-dire  $\tau_\alpha = 9.5 \text{ ms}$ . Nous avons ainsi entièrement caractérisé le pendule de torsion comme un oscillateur harmonique soumis à des fluctuations thermiques. Une fois le système relaxé, il est à l'équilibre. Nous allons désormais étudier le comportement du pendule de torsion lorsque celui-ci est soumis à une contrainte, et ainsi porté hors de son état d'équilibre via l'ajout d'un couple externe.

### 2.1.5 Couple externe : dispositif et calibration

Au système précédent, un forçage variable déterministe est ajouté; celui-ci a deux rôles : mesurer la réponse linéaire du système expérimental, et porter le système hors de son état d'équilibre. Ce couple externe est réalisé de manière magnétique. Nous collons par du Stycast un fil de cuivre suivant le contour extérieur du miroir. Celui-ci est soudé sur le laiton au centre du miroir. L'ensemble est ensuite placé entre deux aimants dont les pôles de même signe se font face (figure 2.11). La force de Laplace s'exerçant sur un élément de fil  $d\vec{l}$  parcouru par un courant  $I(t)$  situé dans le champ magnétique extérieur  $\vec{B}$  créé par les aimants s'écrit :

$$d\vec{F}_M = I d\vec{l}_M \wedge \vec{B}. \quad (2.28)$$

Cette force s'exerçant de part et d'autre de l'axe dans des sens différents, un couple  $M(t)$  va être exercé sur l'oscillateur :

$$M(t) = I(t) \frac{d_m}{2} \left( \int_{M \in [AB]} B(M) dz + \int_{M \in [DC]} B(M) dz \right) \quad (2.29)$$

$$\text{soit } M(t) = I(t)A. \quad (2.30)$$

Les déplacements du pendule sont faibles devant les inhomogénéités du champ magnétique; le couple exercé sur le pendule est ainsi proportionnel au courant injecté  $I(t)$ . Le facteur de proportionnalité  $A$  dépend de la valeur des différents paramètres géométriques et de l'intensité du champ  $B$  en de nombreux points de l'espace, et est constant une fois le système mis en place. La valeur quantitative du couple ne peut pas être mesurée directement, cependant  $I(t)$  est aisément mesurable; une calibration est donc nécessaire pour connaître la valeur de  $M(t)$ . La valeur de  $A$  sera déterminée *a posteriori* en utilisant le théorème de Fluctuation-Dissipation (FDT). La constante  $A$  est voisine de  $10^{-5}B$ . En envoyant un courant de l'ordre de la dizaine de milliampères et en utilisant un champ  $B$  de  $10^{-4} \text{ T}$ , la valeur de  $M$  est égale à quelques pNm. Les énergies ainsi mises en jeu  $M^2/(2C)$  ont un ordre de grandeur comparable à l'énergie thermique.

Après avoir vérifié que le système est bien linéaire, nous pouvons calculer la fonction de réponse  $\chi$  du pendule définie comme un produit de convolution :

$$\theta(t) = \int_{-\infty}^t \chi(t-t')M(t')dt'. \quad (2.31)$$

Il est souvent commode d'écrire cette relation dans le domaine fréquentiel :

$$\hat{\chi}(f) = \frac{\hat{\theta}(f)}{\hat{M}(f)} = \frac{1}{A} \frac{\hat{\theta}(f)}{\hat{I}(f)} = \frac{1}{A} \hat{\chi}'(f). \quad (2.32)$$

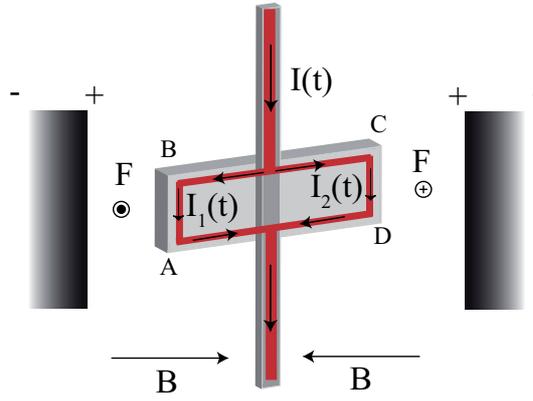


FIG. 2.11 – Schéma du système de forçage. Celui-ci consiste à faire circuler un courant  $I(t)$  dans un circuit électrique collé par du Stycast sur le contour du miroir. En plaçant l'ensemble dans un champ magnétique créé par des aimants dont les faces de même pôle sont en vis-à-vis, un couple proportionnel à  $I(t)$  s'exerce sur le pendule.

$\theta$  et  $I(t)$  sont des quantités directement mesurables expérimentalement ; il en est donc de même pour la fonction de réponse  $\hat{\chi}'$ . La mesure est réalisée en imposant un bruit coloré pour  $I(t)$ , c'est-à-dire que  $\hat{I}(f)$  est constant pour des fréquences comprises entre 10 et 250 Hz et égal au bruit du générateur end dehors de cette bande de fréquence. La différence d'amplitude entre les deux est d'environ trois ordres de grandeur. Cela induit une réponse angulaire d'environ deux ordres de grandeur supérieure aux fluctuations. Nous pouvons encore diminuer les effets des fluctuations sur la réponse angulaire en réalisant la mesure par morceaux ; c'est-à-dire en diminuant la bande de fréquence, puis en raccordant numériquement les réponses par la suite. La mesure de la fonction de réponse est très précise dans une petite bande de fréquences puisque les erreurs sont inférieures au pour-cent.

Le théorème de Fluctuation-Dissipation (FDT) relie les fluctuations angulaires à l'équilibre à la réponse du système à une perturbation extérieure. Dans le domaine fréquentiel, ce théorème s'écrit comme une égalité entre le spectre en énergie des fluctuations angulaires et la partie dissipative de la susceptibilité via le coefficient  $k_B T$  :

$$S_\theta(f) = \frac{4k_B T}{2\pi f} \text{Im} \hat{\chi}(f) = \frac{4k_B T}{2\pi f A} \text{Im} \hat{\chi}'(f). \quad (2.33)$$

La valeur de  $A$  est obtenue en fixant la température à l'aide d'un bain thermique (le fluide environnant) ; la précision totale de la calibration est d'environ 3 % (en tenant compte de la précision sur les fluctuations angulaires et sur la mesure de la fonction de réponse)<sup>i</sup>. Cette étape est résumée sur la figure 2.12 : la superposition entre le spectre des fluctuations et la partie dissipative de la fonction réponse est excellente.

Nous avons ainsi caractérisé entièrement le système de forçage extérieur qui est modélisé dans l'équation du mouvement par l'ajout d'un terme déterministe  $M(t)$ . L'équation de l'oscillateur harmonique s'écrit donc :

$$I_{\text{eff}} \frac{d^2\theta}{dt^2} + \nu \frac{d\theta}{dt} + C\theta = M(t) + \xi(t). \quad (2.34)$$

<sup>i</sup>Une imprécision sur la température est de l'ordre de 1 à 2 degrés Kelvin soit une erreur de 5 pour mille.

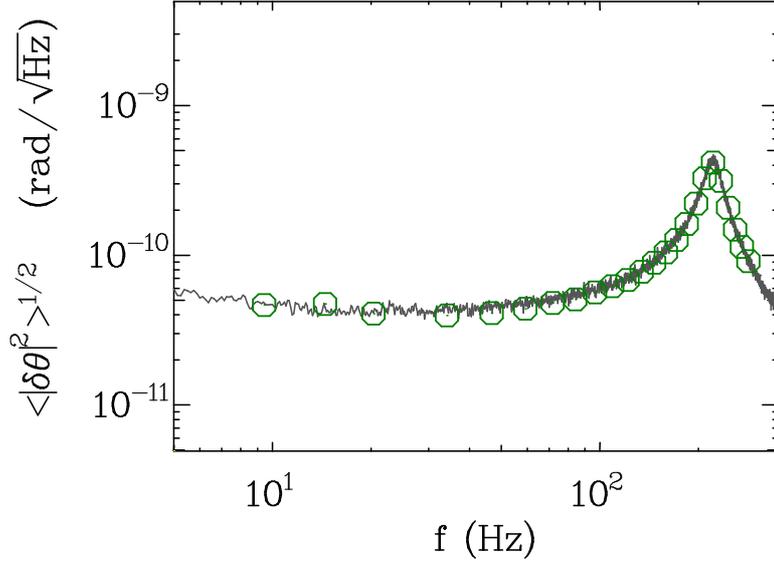


FIG. 2.12 – Calibration du système. Le spectre des fluctuations thermiques  $\sqrt{\langle \delta\theta^2 \rangle}$  est tracé en trait plein. Nous avons superposé la partie dissipative de la réponse,  $\frac{4k_B T}{2\pi f A} \text{Im} \hat{\chi}'(f)$  (o). Un excellent accord est obtenu. Le système satisfait bien le théorème de Fluctuation-Dissipation

## 2.1.6 Bilan d'énergie

### Expressions mathématiques

Nous allons, dans cette partie, partir de l'équation du mouvement pour obtenir le bilan d'énergie du système suivant la méthode décrite par Sekimoto [11] pour une équation de Langevin du premier ordre. Les grandeurs énergétiques sont exprimées en unité de  $k_B T$ . L'équation 2.34 est multipliée par  $\dot{\theta}$  puis intégrée entre  $t$  et  $t + \tau$ . L'expression obtenue est une formulation du premier principe de la thermodynamique (ou principe de conservation de l'énergie). La variation d'énergie interne du système pendant un temps  $\tau$  résulte d'un échange d'énergie de deux types : le travail fourni par un opérateur externe au système,  $W(t, \tau)$ , et un échange d'énergie avec le thermostat,  $Q(t, \tau)$  ; on définit  $Q(t, \tau) > 0$  pour une énergie dissipée par le système et  $W(t, \tau) > 0$  pour un travail injecté au système :

$$\Delta U(t, \tau) = U(t + \tau) - U(t) = W(t, \tau) - Q(t, \tau). \quad (2.35)$$

$U$  désigne l'énergie interne du système, somme de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle :

$$U(t) = \frac{1}{k_B T} \left[ \frac{1}{2} I_{\text{eff}} \left( \frac{d\theta}{dt} \right)^2 + \frac{1}{2} C \theta^2 \right]. \quad (2.36)$$

Le travail fourni par un opérateur externe est défini comme :

$$W(t, \tau) = \frac{1}{k_B T} \int_t^{t+\tau} M(t') \frac{d\theta}{dt} dt'. \quad (2.37)$$

L'expression de la chaleur dissipée se déduit des équations 2.34 et 2.35 :

$$Q(t, \tau) = + \frac{\nu}{k_B T} \int_t^{t+\tau} \left( \frac{d\theta}{dt} \right)^2 dt' - \frac{1}{k_B T} \int_t^{t+\tau} \xi(t') \frac{d\theta}{dt} dt'. \quad (2.38)$$

Les échanges de chaleur avec le thermostat sont de deux types, le premier toujours positif correspond à la dissipation visqueuse ; le second peut s'interpréter comme le travail du bruit thermique et a un signe fluctuant. Le second principe de la thermodynamique impose à la moyenne de la chaleur  $Q(t, \tau)$  d'être positive :  $\langle Q(t, \tau) \rangle \geq 0$ . Le système est en contact avec un bain thermique de température  $T$  et la dissipation s'accompagne d'une variation d'entropie dans le milieu définie comme :

$$\Delta s_m(t, \tau) = \frac{1}{T} Q(t, \tau). \quad (2.39)$$

Lorsque le système est dans un état stationnaire hors-équilibre, une quantité est intéressante : la production d'entropie totale, que nous allons maintenant définir pour le pendule de torsion. Le pendule est un système du deuxième ordre possédant deux degrés de liberté : sa trajectoire dans l'espace des phases est décrite par le déplacement angulaire et la vitesse angulaire  $\theta$  et  $\dot{\theta}$ . La valeur de l'ensemble des paramètres de contrôle est notée  $\lambda$ . À un même instant  $t$ ,  $\theta$  et  $\dot{\theta}$  sont statistiquement indépendants ; la probabilité jointe  $p(\theta, \dot{\theta}, \lambda)$  d'observer  $\theta(t)$  et  $\dot{\theta}(t)$  correspondant à l'état défini par  $\lambda$  peut ainsi se factoriser comme un produit de probabilité. La variation d'entropie de trajectoire s'écrit alors :

$$p(\theta, \dot{\theta}, \lambda) = p(\theta, \lambda) p(\dot{\theta}, \lambda) \quad (2.40)$$

$$\text{d'où } \Delta s(t, \tau) = -k_B \ln \left( \frac{p(\theta(t+\tau), t, \lambda) p(\dot{\theta}(t+\tau), t+\tau, \lambda)}{p(\theta(t), t, \lambda) p(\dot{\theta}(t), t, \lambda)} \right). \quad (2.41)$$

La production d'entropie totale sur un temps  $\tau$  est la somme de la variation d'entropie dans le système  $\Delta s_m(t, \tau)$  et de la variation d'entropie de trajectoire  $\Delta s(t, \tau)$  :

$$\Delta s_{\text{tot}}(t, \tau) = \Delta s_m(t, \tau) + \Delta s(t, \tau). \quad (2.42)$$

## Mesures expérimentales et erreurs

L'expérience consiste à mesurer simultanément  $I(t)$  et la position angulaire  $\theta(t)$ . La dérivée est ensuite réalisée de manière numérique. Nous calculons ensuite la puissance injectée  $M(t)\dot{\theta}(t)$  puis le travail injecté sur un temps  $\tau$  par intégration numérique. L'erreur de mesure sur  $W_\tau$  est alors inférieure à 5 % (essentiellement due à la dérivée). La mesure de  $Q(t, \tau)$  utilise la conservation de l'énergie (éq. 2.35) ; les erreurs de mesure pour  $Q(t, \tau)$  sont plus importantes à cause du terme d'énergie cinétique et inférieures à 7 – 8 %.

Dans la suite, nous organiserons la présentation des résultats de la manière suivante : nous étudierons en détail les fluctuations du travail fourni par l'opérateur externe  $W(t, \tau)$  puis de la chaleur dissipée  $Q(t, \tau)$  pour différents types de forçage, correspondant à différents types d'état hors-équilibre et pour finir, lorsque le système est dans un état stationnaire hors-équilibre, nous nous intéressons à la production d'entropie totale. Les valeurs moyennes du travail, de la chaleur dissipée et de l'entropie totale obéissent à la thermodynamique macroscopique, c'est-à-dire  $\langle W(t, \tau) \rangle > 0$ ,  $\langle Q(t, \tau) \rangle > 0$  et  $\langle \Delta s_{\text{tot}, \tau} \rangle > 0$ . Ces propriétés obtenues à l'aide du second principe de la thermodynamique ne sont vraies qu'en moyenne. En effet, le système peut d'une manière instantanée transférer l'énergie dans le sens inverse, c'est-à-dire, extraire de l'énergie du thermostat pour la fournir à l'opérateur. La probabilité d'observer de tels événements est quantifiée via des Relations de Fluctuations (voir chapitre 1) :

$$\Phi(X(t, \tau) = a) \equiv \ln \left( \frac{p(X(t, \tau) = +a)}{p(X(t, \tau) = -a)} \right). \quad (2.43)$$

où  $X_\tau$  représente la grandeur étudiée : le travail fourni au système, la chaleur dissipée ou la production d'entropie totale.  $\Phi$  est appelé fonction de symétrie.

## 2.2 États d'équilibre

Nous allons tout d'abord étudier l'état d'équilibre du système. Il faut dans ce cas distinguer deux possibilités : le cas sans forçage,  $M(t) = 0$ , et le cas d'un forçage constant non nul,  $M(t) = M_0 \neq 0$ .

### 2.2.1 Cas sans forçage

Après un état transitoire, le système se place dans un état d'équilibre tel que  $\langle \theta(t) \rangle = 0$ ; la position du système n'est donc définie que par ses fluctuations thermiques  $\delta\theta$ . Il en est de même pour la vitesse angulaire  $\langle \dot{\theta} \rangle = 0$ . La fonction densité de probabilité de la position est une gaussienne de moyenne nulle et de variance  $k_B T / C$ ; la distribution de la vitesse angulaire  $\dot{\theta}$  est également une gaussienne de moyenne nulle mais de variance  $k_B T / I_{\text{eff}}$ . Ces distributions sont représentées sur la figure 2.13.

Comme  $M(t) = 0$ , le travail fourni au système est égal à  $W(t, \tau) = 0$  : il n'a ni valeur moyenne, ni fluctuations. En moyenne, le système n'a pas de variation d'énergie,  $\langle Q_\tau \rangle$  est ainsi de moyenne nulle. Toutefois, cette chaleur fluctue autour de zéro et correspond aux fluctuations de variation d'énergie interne. Sur la figure 2.13, nous avons représenté la distribution de  $Q(t, \tau)$  pour différentes valeurs de  $\tau / \tau_\alpha$ . Quand  $\tau$  devient grand devant le temps de relaxation du système  $\tau_\alpha$ , la distribution de la chaleur dissipée tend vers une distribution exponentielle indépendante de  $\tau$ , c'est-à-dire  $P(Q(t, \tau)) = \frac{1}{2} \exp(-|Q(t, \tau)|)$ .

Utilisant les relations 2.42 et 2.41, nous calculons la valeur du taux de production d'entropie totale ( $\dot{s}_{\text{tot}}$ ). Sur la figure 2.14a), une réalisation temporelle de la variation instantanée d'entropie du système  $\dot{s}_m$  (égale à la puissance dissipée divisée par  $T$ ) est représentée. Durant le même temps, le taux de production d'entropie totale  $\dot{s}_{\text{tot}}$  a l'allure donnée sur la figure 2.14b). La variance de  $\dot{s}_{\text{tot}}$  est 25 fois plus petite que celle de  $\dot{s}_m$ , et la variation d'entropie totale est donc négligeable devant la variation d'entropie du système. Elle devrait être théoriquement strictement égale à 0 (voir chapitre 3). Ici elle n'est pas nulle et résulte de l'ajout de plusieurs erreurs : discrétisation temporelle, erreur statistique dans la construction des distributions des angles et des vitesses angulaires, discrétisation de ces distributions. L'erreur est d'autant plus grande pour les événements extrêmes. L'amplitude de  $\dot{s}_{\text{tot}}$  diminue si les distributions sont mieux résolues. Il est nécessaire de mesurer sur de plus longs temps d'acquisition, ce qui permet de tracer les distributions de  $\theta$  et  $\dot{\theta}$  avec une meilleure résolution et de diminuer le pas de discrétisation. L'exemple donné ci-dessus a été réalisé sur 1 million de points et une fréquence d'échantillonnage de 2048 Hz. Nous avons ainsi une estimation de l'erreur faite lorsque nous calculons l'entropie totale, cette erreur est assez élevée car supérieure à 10 %. Toutefois elle diminue lorsque le temps d'intégration  $\tau$  augmente.

### 2.2.2 Cas d'un forçage constant

Que se passe-t-il si l'on impose au système un forçage constant  $M_0$ ? Nous attendons la relaxation du système, c'est-à-dire que nous étudions des temps  $t_i \gg \tau_\alpha$ . La vitesse angulaire est inchangée par rapport au cas sans forçage : sa distribution est une gaussienne de moyenne nulle et de variance  $k_B T / I_{\text{eff}}$ . Cependant, la position angulaire est modifiée : sa distribution est toujours une

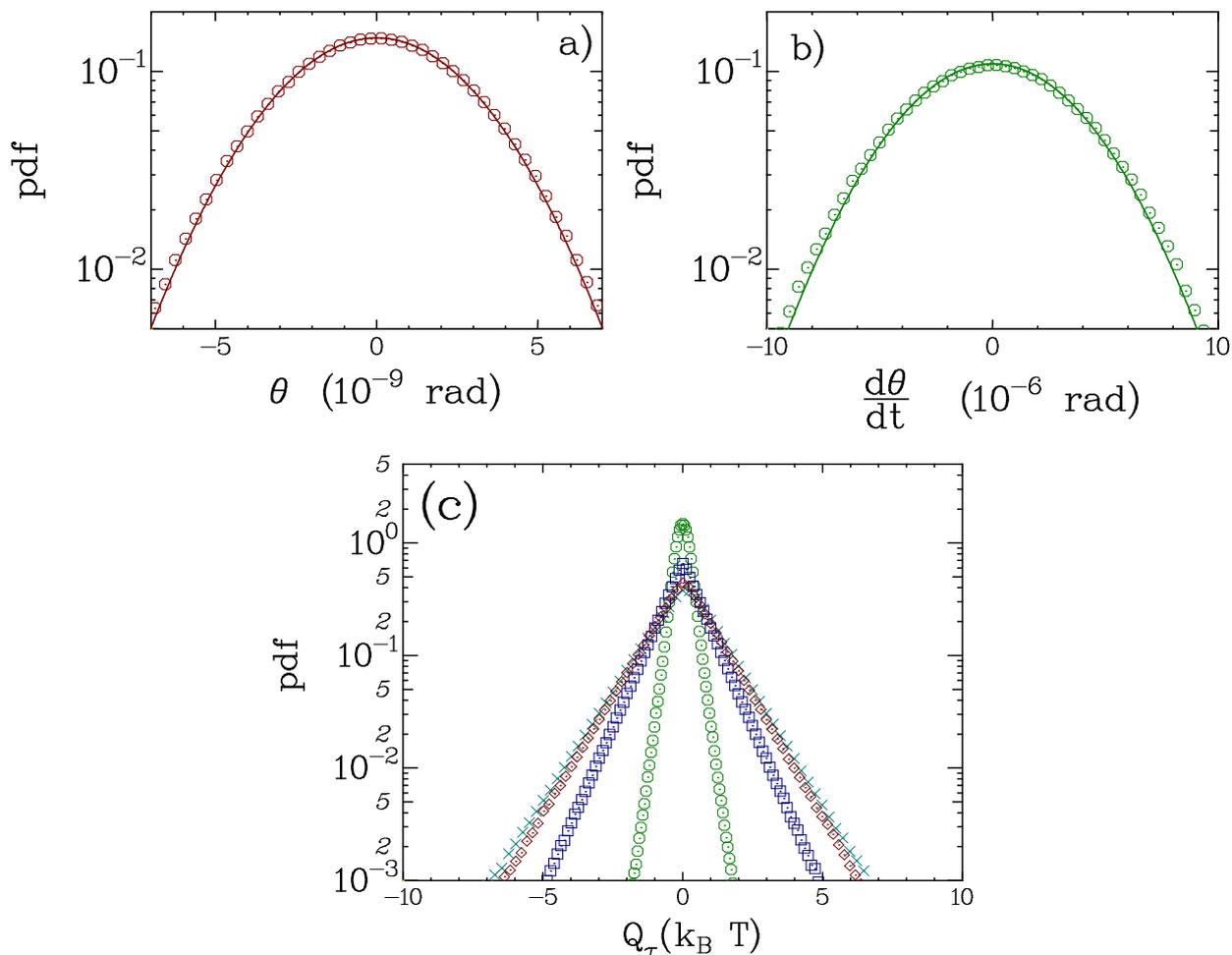


FIG. 2.13 – a) Distribution de la position angulaire  $\theta$  sans forçage. b) Distribution de la vitesse angulaire  $\dot{\theta}$  sans forçage. c) Distribution de la chaleur dissipée sans forçage pour quatre valeurs de  $\tau/\tau_\alpha$  : 0.051 ( $\circ$ ), 0.321 ( $\square$ ), 1.28 ( $\diamond$ ) et 3.85 ( $\times$ ).

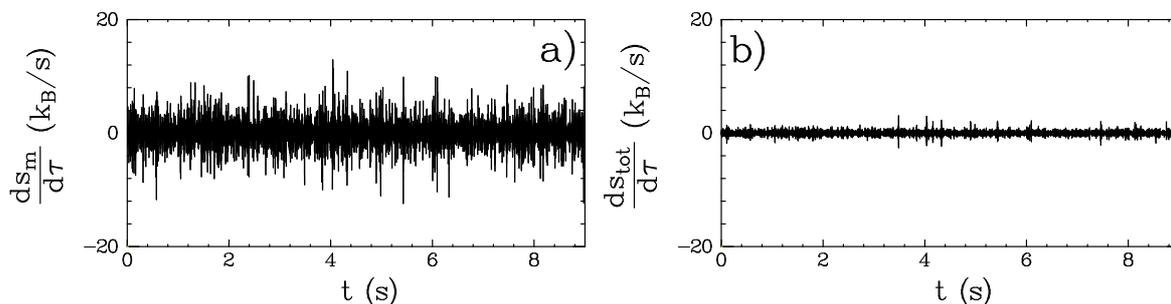


FIG. 2.14 – Comparaison entre la variation d'entropie du système et la production d'entropie totale. a) Une réalisation de  $\dot{s}_m$  en fonction du temps. b) Une réalisation de  $\dot{s}_{tot}$  tracée pendant le même temps. La valeur instantanée prise par  $\dot{s}_{tot}$  est due à des erreurs de mesure et devrait être égale à 0 pour l'oscillateur à l'équilibre.

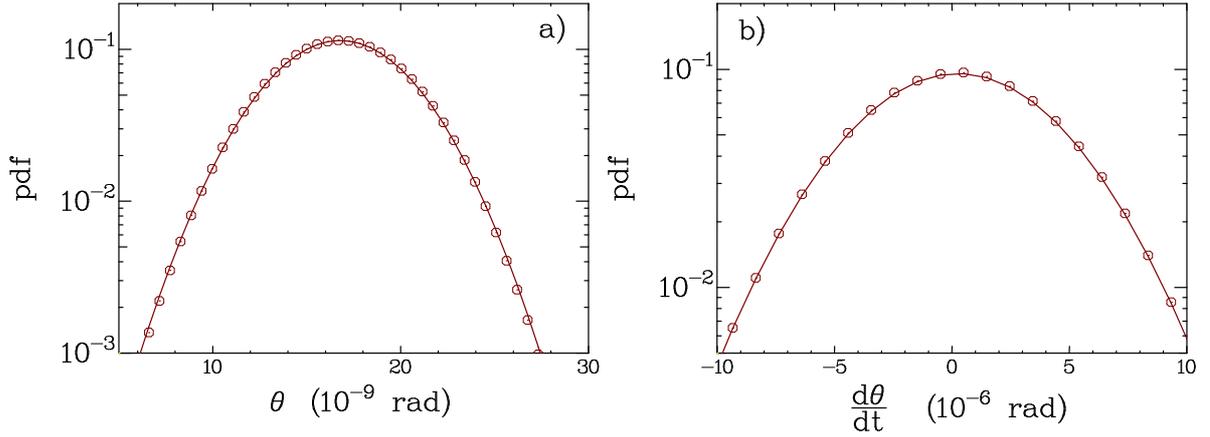


FIG. 2.15 – a) Distribution de la position en présence d'un couple externe constant égal à  $11.28 \text{ pNm}$  : la distribution est gaussienne de moyenne  $M_0/C$  et de variance  $k_B T/C$ . b) Distribution de la vitesse angulaire en présence de  $M_0$  : la distribution est une gaussienne de moyenne nulle et de variance  $k_B T/I_{\text{eff}}$ .

gaussienne de variance  $k_B T/C$  mais de position moyenne  $\langle \theta(t) \rangle = M_0/C$ . Ces deux distributions sont représentées sur la figure 2.15.

Nous allons raisonner dans cette partie en termes de puissance injectée (respectivement dissipée), la dérivée par rapport au temps du travail (respectivement de la chaleur), notée  $P_{W_\tau}$  (respectivement  $P_{Q_\tau}$ ). Instantanément, la puissance fournie n'est pas nulle mais elle l'est en moyenne ; sa distribution est gaussienne (figure 2.16a). Celle-ci modifie le comportement de la variation d'énergie interne, mais pas celui de la chaleur dissipée. En effet, les distributions de la puissance dissipée pour les cas  $M(t) = 0$  et  $M(t) = M_0$  sont représentées sur la figure 2.16 et se superposent très bien. La production d'entropie totale est nulle aux erreurs statistiques près pour toute valeur de  $\tau$  comme dans le cas sans forçage.

En imposant un forçage constant, le bilan d'énergie instantané est modifié : l'opérateur externe fournit un travail au système modifiant ainsi son énergie interne. Toutefois cette transformation est réalisée sans perte, c'est-à-dire la chaleur dissipée par le système est identique à celle sans forçage. Ceci s'explique par le fait que le forçage n'a aucune influence sur la vitesse angulaire du pendule. Le système est ainsi dans un état d'équilibre.

## 2.3 État transitoire

Nous allons désormais considérer le système dans un état transitoire : le système est à l'équilibre jusqu'à  $t = 0$ . Pour  $t > 0$ , on lui applique un couple externe linéaire en temps qui le porte hors de son état d'équilibre (figure 2.17a) :

$$M(t) = \begin{cases} 0 & t < 0 \\ \frac{M_0}{\tau_r} t & t \geq 0 \end{cases}, \quad (2.44)$$

avec  $M_0 = 11.28 \text{ pN.m}$  et  $\tau_r = 0.1 \text{ s} = 10.52 \tau_\alpha$ . Cette valeur de  $M_0$  est choisie telle que la réponse moyenne de l'oscillateur soit de l'ordre de grandeur des fluctuations (figure 2.17b). Ce motif est répété un grand nombre de fois (environ  $10^5$ ) : les statistiques sont ainsi des statistiques

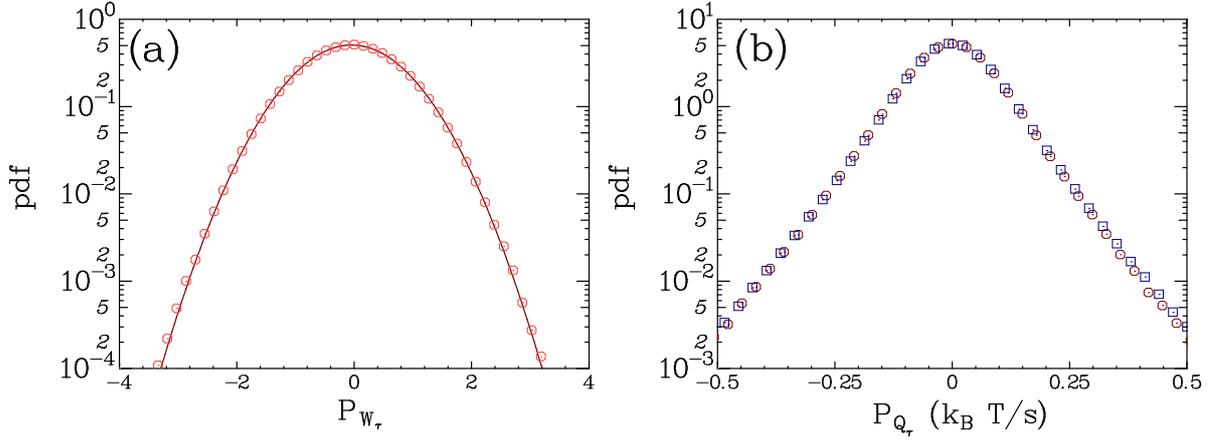


FIG. 2.16 – a) Distribution de la puissance instantanée fournie au système  $P_{W_\tau}$  : la distribution est une gaussienne de moyenne nulle. b) Distribution de la puissance instantanée dissipée  $P_{Q_\tau}$  sans forçage ( $\square$ ) et en présence d'un couple constant  $M_0$  ( $\circ$ ).

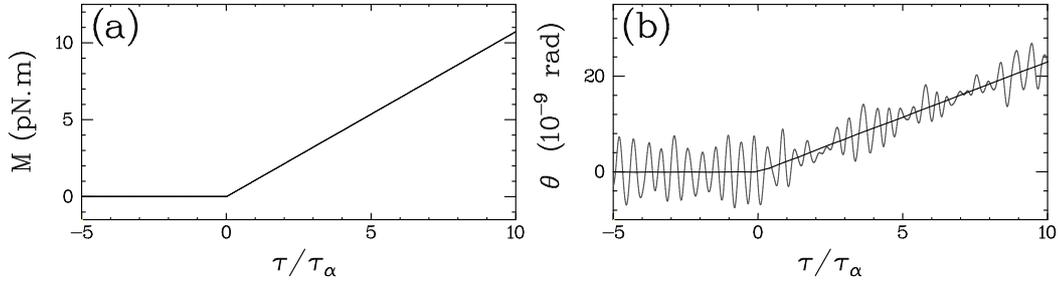


FIG. 2.17 – a) Couple externe exercé sur l'oscillateur. b) Réponse du système à ce couple (ligne grise). La réponse moyenne sur l'ensemble des réalisations est représentée par la ligne noire.

d'ensemble. C'est en particulier le cas pour la moyenne de la position angulaire (figure 2.17b). Dans toute cette partie, les quantités seront étudiées à partir de  $t_i = 0$ . Le travail s'écrira donc :

$$W_\tau = \frac{1}{k_B T} \int_0^\tau M(t') \frac{d\theta}{dt}(t') dt'. \quad (2.45)$$

### 2.3.1 Valeurs moyennes

Nous commençons par discuter les valeurs moyennes de la puissance injectée au système ( $\langle \tau^{-1} W(\tau) \rangle$ ), du taux de variation d'énergie interne ( $\langle \tau^{-1} \Delta U_\tau \rangle$ ) et de la puissance dissipée par le système ( $\langle \tau^{-1} Q_\tau \rangle$ ). Ces quantités sont représentées en fonction du temps d'intégration  $\tau$  sur la figure 2.18a.

$\langle \tau^{-1} W(\tau) \rangle$  et  $\langle \tau^{-1} \Delta U_\tau \rangle$  sont linéaires en temps dès que  $\tau$  est supérieur au temps de relaxation  $\tau_\alpha$ . Quand  $\tau/\tau_\alpha$  est plus petit que 1, ces deux quantités oscillent autour d'un comportement linéaire. La moyenne du travail fourni au système est ainsi quadratique en temps et atteint la valeur de  $33 k_B T$  pour  $\tau = \tau_r$ . La puissance dissipée est la différence entre la puissance fournie et le taux de variation d'énergie interne (équation 2.35 divisée par  $\tau$ ). Comme  $\langle \tau^{-1} W_\tau \rangle$  est supérieur à  $\langle \tau^{-1} \Delta U_\tau \rangle$  pour tout temps d'intégration  $\tau$ ,  $\langle Q_\tau \rangle$  est positif comme attendu par le second principe de la

thermodynamique. Lorsque  $\tau > \tau_\alpha$ , la puissance dissipée est constante et égale à quelques  $k_B T/s$  puisque  $\langle \tau^{-1} W(\tau) \rangle$  et  $\langle \tau^{-1} \Delta U_\tau \rangle$  ont la même pente. En résumé, le travail fourni au système est utilisé pour augmenter son énergie interne mais une petite partie de cette énergie est perdue à taux constant par la dissipation visqueuse et les échanges énergétiques avec le thermostat. Nous retrouvons ainsi les résultats classiques de la physique macroscopique.

### 2.3.2 Fluctuations du travail

Nous considérons le travail divisé par sa valeur moyenne  $w_\tau \equiv W_\tau / \langle W_\tau \rangle$ . Les distributions du travail sont tracées sur la figure 2.18b pour quatre valeurs caractéristiques de  $\tau$  : le premier temps est petit devant le temps de relaxation, et le dernier égal à cinq fois le temps de relaxation. Les résultats peuvent être étendus aux autres valeurs de  $\tau$ . Les distributions de  $w_\tau$  sont gaussiennes quel que soit  $\tau$ . Lorsque  $\tau$  augmente, la variance de  $w_\tau$  diminue et la probabilité d'observer des événements négatifs va donc décroître. Les fonctions de symétrie  $\Phi(w_\tau)$  sont obtenues à partir des distributions de  $w_\tau$  et tracées sur la figure 2.18c :

$$\Phi(w_\tau) \equiv \frac{1}{\langle W_\tau \rangle} \ln \frac{p(w_\tau)}{p(-w_\tau)}. \quad (2.46)$$

Quelle que soit la valeur de  $\tau$ , les fonctions de symétrie se superposent sur une seule et même droite de pente 1. Durant un forçage linéaire en temps, les fluctuations du travail fourni au système vont ainsi satisfaire un Théorème de Fluctuation Transitoire :

$$\begin{aligned} \Phi(w_\tau) &= w_\tau \\ \text{soit } \frac{p(W_\tau)}{p(-W_\tau)} &= \exp(W_\tau) \\ \text{pour tout temps } \tau &\text{ et pour toute amplitude } W_\tau. \end{aligned} \quad (2.47)$$

Ce résultat est valable pour différentes valeurs de  $M_0$  et  $\tau_r$ .

### 2.3.3 Fluctuations de la chaleur

Les distributions de  $\tau^{-1} \Delta U_\tau$  sont représentées sur la figure 2.18d : elles ne sont pas symétriques autour de la valeur moyenne et leurs ailes ont un comportement exponentiel. Toutefois la distribution du taux de variation d'énergie interne tend vers une gaussienne pour des grandes valeurs de  $\tau$ . En décomposant  $\theta$  en une partie moyenne et une partie fluctuante ( $\theta(t) = \langle \theta(t) \rangle + \delta\theta(t)$ ), l'expression de la variation d'énergie interne s'écrit de même :

$$\Delta U_\tau \propto \underbrace{C \langle \theta(\tau) \rangle^2}_{\text{partie moyenne}} + \underbrace{C \delta\theta(\tau) \langle \theta(\tau) \rangle + I \langle \dot{\theta} \rangle \Delta \delta\dot{\theta}}_{\text{fluctuations de distribution gaussienne}} + \underbrace{C \Delta \delta\theta^2 + I \Delta \delta\dot{\theta}^2}_{\text{fluctuations de distribution exponentielle}}. \quad (2.48)$$

Comme le terme  $\langle \theta(\tau) \rangle$  augmente avec  $\tau$ , la partie gaussienne est de plus en plus importante devant la partie exponentielle et donc seule la gaussienne est visible expérimentalement.

Sur la figure 2.18e, nous avons tracé les distributions de la chaleur dissipée  $q_\tau \equiv Q_\tau / \langle Q_\tau \rangle$  pour les mêmes valeurs de temps que celles de  $\tau^{-1} \Delta U_\tau$  : elles ont une allure qualitativement différentes de celles du travail fourni au système. En effet, il est clair que les distributions de  $q_\tau$  ne sont pas gaussiennes ; les événements extrêmes sont distribués suivant une allure exponentielle. Cette allure peut s'interpréter en observant que les ailes des distributions de  $\Delta U_\tau$  sont exponentielles et

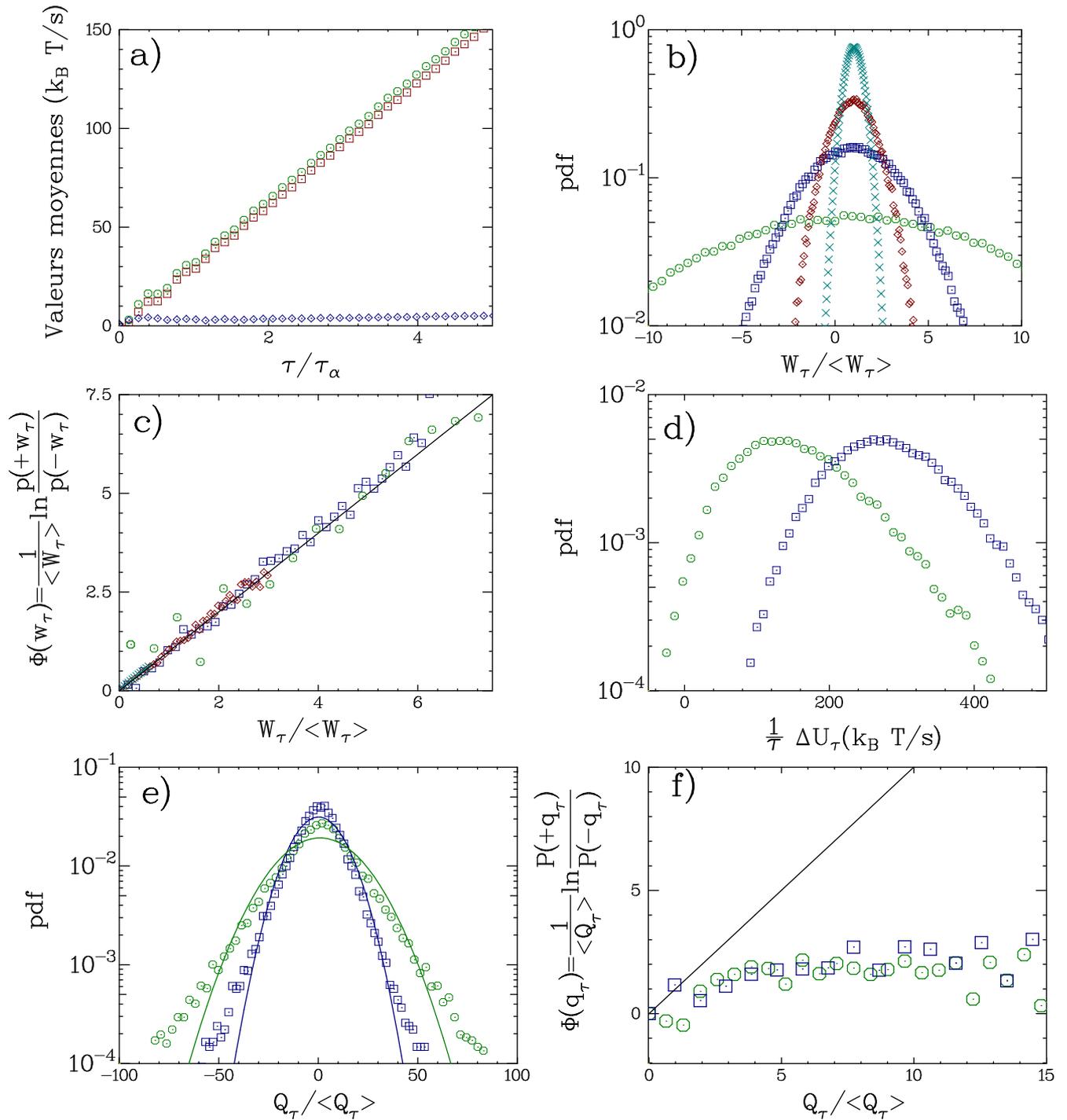


FIG. 2.18 – a) Valeurs moyennes de  $\tau^{-1}W_\tau$  ( $\circ$ ), de  $\tau^{-1}\Delta U_\tau$  ( $\square$ ) et de  $\tau^{-1}Q_\tau$  ( $\diamond$ ). b) Distributions du travail  $w_\tau = W_\tau/\langle W_\tau \rangle$  pour différentes valeurs de  $\tau/\tau_\alpha$  : 0.31 ( $\circ$ ), 1.015 ( $\square$ ), 2.09 ( $\diamond$ ) et 4.97 ( $\times$ ). c) Fonctions de symétrie  $\Phi(w_\tau)$  pour les mêmes valeurs de  $\tau/\tau_\alpha$ . La ligne continue est une droite de pente 1. d) Distributions de  $\tau^{-1}\Delta U_\tau$  pour deux valeurs de  $\tau/\tau_\alpha$  : 4.97 ( $\circ$ ) et 8,96 ( $\square$ ). e) Distributions de la chaleur dissipée  $q_\tau = Q_\tau/\langle Q_\tau \rangle$  pour les deux mêmes valeurs de  $\tau/\tau_\alpha$ . Les lignes continues sont les modélisations gaussiennes de ces distributions. f) Fonctions de symétrie  $\Phi(q_\tau)$  tracées pour les mêmes valeurs de  $\tau/\tau_\alpha$ . La ligne continue est une droite de pente 1.

que  $Q_\tau = -\Delta U_\tau + W_\tau$ . Pour finir, la variance de  $q_\tau$  est très grande devant 1 ; ainsi, obtenir une bonne résolution de la distribution est difficile et nécessite un très long temps d'acquisition : nous avons moyenné sur  $10^5$  cycles et ce n'est pas suffisant pour caractériser correctement à la fois les événements proches de zéro et les événements extrêmes.

Les fonctions de symétrie  $\Phi(q_\tau)$  sont représentées sur la figure 2.18f pour les mêmes temps d'intégration. Seul le comportement des événements extrêmes peut être analysé puisque la variance des distributions est grande devant la moyenne  $\sigma_{w_\tau} \gg 1$ . Les fonctions de symétrie ne sont pas proportionnelles à  $q_\tau$ , ainsi la relation de fluctuation transitoire n'est pas satisfaite à temps fini. En tenant compte de la résolution expérimentale,  $\Phi(q_\tau)$  est constant pour les événements larges et de valeur 2. Ce comportement s'explique bien en écrivant que pour  $q_\tau \gg 1$ ,  $p(q_\tau) = A_\pm \exp(-\alpha_\pm |q_\tau|)$  où  $\alpha_+$  et  $\alpha_-$  sont les taux de décroissance des ailes exponentielles. Tous les coefficients sont bien entendu dépendants de  $\tau$ . Une expression simple de la fonction de symétrie est ainsi obtenue pour les événements tels que  $Q_\tau \gg \langle Q_\tau \rangle$  :

$$\Phi(q_\tau) = (\alpha_+ - \alpha_-)q_\tau + \frac{1}{\langle Q_\tau \rangle} \ln \left( \frac{A_+}{A_-} \right). \quad (2.49)$$

Comme les distributions de  $q_\tau$  sont symétriques autour de la valeur moyenne pour les deux valeurs du temps d'intégration (cela n'est pas vrai pour des temps  $\tau$  plus petit), on en conclut que  $\alpha_+ = \alpha_-$  et que la fonction de symétrie est constante :  $(\langle Q_\tau \rangle)^{-1} (\ln(A_+) - \ln(A_-)) \approx 2$ . Toutefois cette valeur est incertaine compte tenu de notre résolution (figure 2.18f). Expérimentalement, les densités de probabilité tendent vers des gaussiennes quand  $\tau$  augmente. On peut donc s'attendre à ce qu'à temps infini, la distribution de  $q_\tau$  soit gaussienne et qu'elle satisfasse un Théorème de Fluctuation à temps infini. Il faut souligner le résultat important obtenu ici : le Théorème de Fluctuation Transitoire n'est pas valable quelque soit le temps  $\tau$  pour la chaleur dissipée dans le système.

## 2.4 État stationnaire : forçage sinusoïdal

Dans cette partie un forçage sinusoïdal  $M(t) = \sin(2\pi f_d t)$  est appliqué à l'oscillateur. C'est un type de couple assez courant, déjà étudié pour des systèmes décrits par une équation de Langevin d'ordre 1 [32], pour un système à deux niveaux [31], et pour une équation de Langevin du second ordre dans un contexte différent [71]. En utilisant la transformée de Fourier, n'importe quel forçage périodique peut se décomposer en une somme de sinusoides. Nous expliquons ici le comportement de ces modes. Nous avons choisi comme valeurs numériques :  $M_0 = 0.78$  pN.m et  $f_d = 64$  Hz. Le couple est représenté sur la figure 2.19. Les temps d'intégration sont choisis comme des multiples de la période de forçage ( $\tau_n = 2n\pi/\omega_d$  avec  $n$  entier). La réponse moyenne à ce couple est sinusoïdale de même fréquence (fig. 2.19). Le système est ainsi dans un état stationnaire hors-équilibre. La phase initiale  $t_i \omega_d$  est moyennée sur les différents  $t_i$  possibles pour augmenter les statistiques et diminuer les erreurs de mesure. Nous omettrons dans cette partie les crochets  $\langle \cdot \rangle_{t_i}$

### 2.4.1 Fluctuations du travail

Le travail est écrit comme une fonction du nombre de périodes de forçage :

$$W_{\tau_n} = \frac{1}{k_B T} \int_{t_i}^{t_i + \tau_n} M(t') \frac{d\theta}{dt}(t') dt'. \quad (2.50)$$

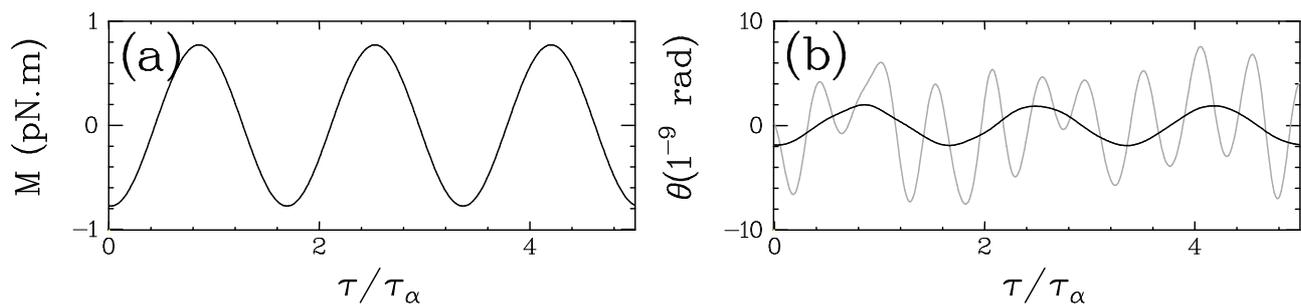


FIG. 2.19 – a) Forçage sinusoïdal appliqué à l'oscillateur. b) Réponse du système au forçage (gris). La ligne noire représente la réponse moyenne  $\langle \theta(t) \rangle$ .

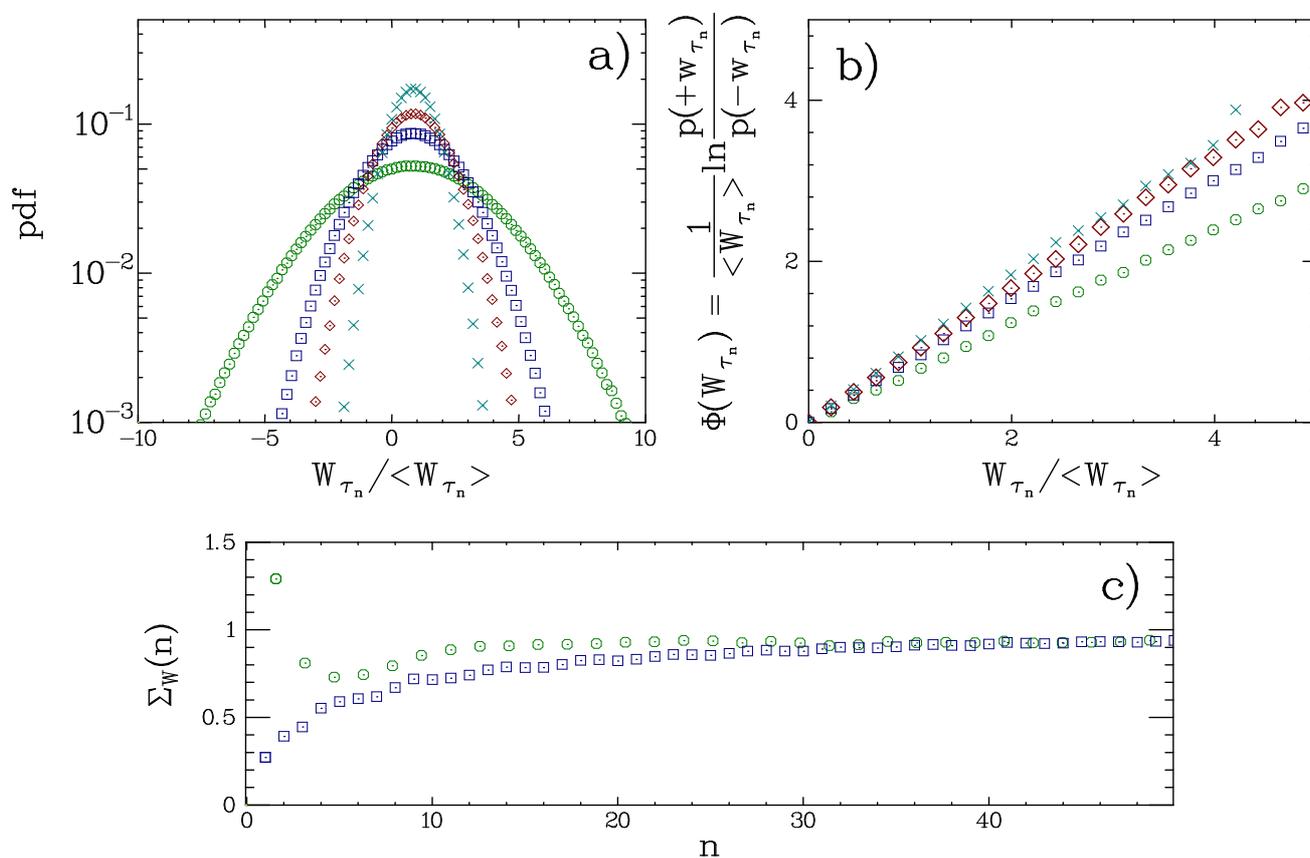


FIG. 2.20 – Travail injecté au système. a) Distributions du travail  $W_{\tau_n}$  intégrées sur  $n$  périodes de forçage, avec  $n = 7$  ( $\circ$ ),  $n = 15$  ( $\square$ ),  $n = 25$  ( $\diamond$ ) et  $n = 50$  ( $\times$ ). b) La fonction  $\Phi(W_{\tau_n})$  mesurée  $\omega_d/2\pi = 64$  Hz est tracée en fonction de  $W_{\tau_n}$  pour les mêmes valeurs de  $n$ . c) Pentes  $\Sigma_w(\tau_n)$ , tracées en fonction de  $\tau_n$  pour deux fréquences de forçage différentes  $\omega_d = 64$  Hz ( $\square$ ) et 256 Hz ( $\circ$ ).

Les distributions de  $w_{\tau_n} \equiv W_{\tau_n} / \langle W_{\tau_n} \rangle$  sont tracées sur la figure 2.20. Comme dans le cas du forçage linéaire, les fluctuations du travail ont une distribution gaussienne quelle que soit la valeur de  $\tau_n$ . Les fonctions de symétrie sont donc linéaires en  $W_{\tau_n}$ . La pente  $\Sigma_w(\tau_n)$  n'est toutefois pas égale à 1 pour toutes valeurs de  $\tau_n$  : il existe des corrections à temps fini. Celle-ci tend bien vers 1 quand le temps d'intégration est grand devant la période d'un cycle, le théorème de fluctuation stationnaire est ainsi satisfait. La convergence est cependant très lente car algébrique et il faut attendre un grand nombre de périodes de forçage pour que la pente soit égale à 1 (après 30 périodes de forçage la pente a encore une valeur de 0.9). Ce comportement est indépendant de l'amplitude du forçage et en conséquence de la moyenne du travail. Le système satisfait également le théorème de fluctuation stationnaire quelle que soit la fréquence de forçage  $\omega_d$  mais les corrections à temps fini sont importantes et dépendent de  $\omega_d$ .

## 2.4.2 Fluctuations de la chaleur

La moyenne de la variation d'énergie libre est exactement nulle car le temps d'intégration est un multiple de la période de forçage. Ainsi les moyennes du travail et de la chaleur sont égales et linéaires en temps  $\tau_n$  (figure 2.21a). Les distributions de la chaleur dissipée normalisée ( $q_{\tau_n} \equiv Q_{\tau_n} / \langle Q_{\tau_n} \rangle$ ) sont tracées sur la figure 2.21c. Les distributions de chaleur  $q_{\tau_n}$  ne sont pas gaussiennes : leurs ailes sont exponentielles. Cela se comprend par la conservation de l'énergie : la chaleur dissipée est la différence entre le travail fourni au système et la variation d'énergie interne. Or la distribution de  $\Delta U_{\tau_n}$  est une distribution exponentielle indépendante de  $\tau_n$  (figure 2.21b). Dans une première approximation, la distribution de  $q_{\tau_n}$  sera donc la convolution entre une distribution exponentielle ( $\Delta U_{\tau_n}$ ) et une distribution gaussienne ( $W_{\tau_n}$ ).

Les fonctions de symétrie de la chaleur  $\Phi(q_{\tau_n})$  sont tracées sur la figure 2.21d pour différentes valeurs de  $\tau_n$ . Il apparaît alors trois régions distinctes :

- I) Pour les fluctuations extrêmes,  $\Phi(q_{\tau_n})$  est égale à 2. Cette région s'étend de  $q_{\tau_n} = 3$  à l'infini lorsque  $\tau_n$  devient grand.
- II) Pour les fluctuations proches de 0,  $\Phi(q_{\tau_n})$  est une fonction linéaire de  $q_{\tau_n}$ . La pente de la fonction est notée  $\Sigma_q(n)$ , c'est-à-dire que  $\Phi(q_{\tau_n}) = \Sigma_q(n)q_{\tau_n}$ . Cette pente est tracée sur la figure 2.21e) : elle tend vers 1 lorsque  $\tau_n$  augmente. La théorème de fluctuation stationnaire est donc valable dans cette région qui s'étend de 0 à 1 pour grand  $\tau_n$ .
- III) La dernière région est une connexion continue entre les deux comportements.

Expérimentalement, la valeur de  $\Sigma_q(\tau_n)$  obtenue dans le régime (II) se superpose très bien avec  $\Sigma_w(\tau_n)$  et ceci pour toutes valeurs de  $\tau_n$  (figure 2.21e). Les corrections à temps fini pour la chaleur dissipée sont les mêmes que celles du travail :  $\Sigma_w(n) = \Sigma_q(n)$ . Les différents régimes (I), (II) et (III) définissent une Relation de Fluctuation pour la chaleur dissipée. Regardons maintenant la limite des grands  $\tau$ . Comme la valeur moyenne de la chaleur est linéaire en  $\tau$ , le comportement de la chaleur  $Q_{\tau_n}$  et celui de la chaleur normalisée  $q_{\tau_n}$  seront différents. Sur la figure 2.22, nous avons tracé les fonctions de symétrie pour la chaleur non normalisée. Lorsque  $\tau_n$  tend vers l'infini, elles tendent vers un comportement linéaire de pente 1. Ainsi la chaleur dissipée va satisfaire un Théorème de Fluctuation Stationnaire. Il en est de même pour la chaleur dissipée normalisée. Comme la moyenne augmente avec  $\tau$ , la probabilité d'observer des événements supérieurs à la moyenne décroît. Ainsi d'un point de vue expérimental, obtenir des événements dans les zones (II) et (III) définissant la Relation de Fluctuation est de moins en moins probable lorsque  $\tau$  augmente. La limite des grands  $\tau$  pour la fonction de symétrie de la chaleur dissipée sera discutée d'un point de vue théorique dans le chapitre 3.

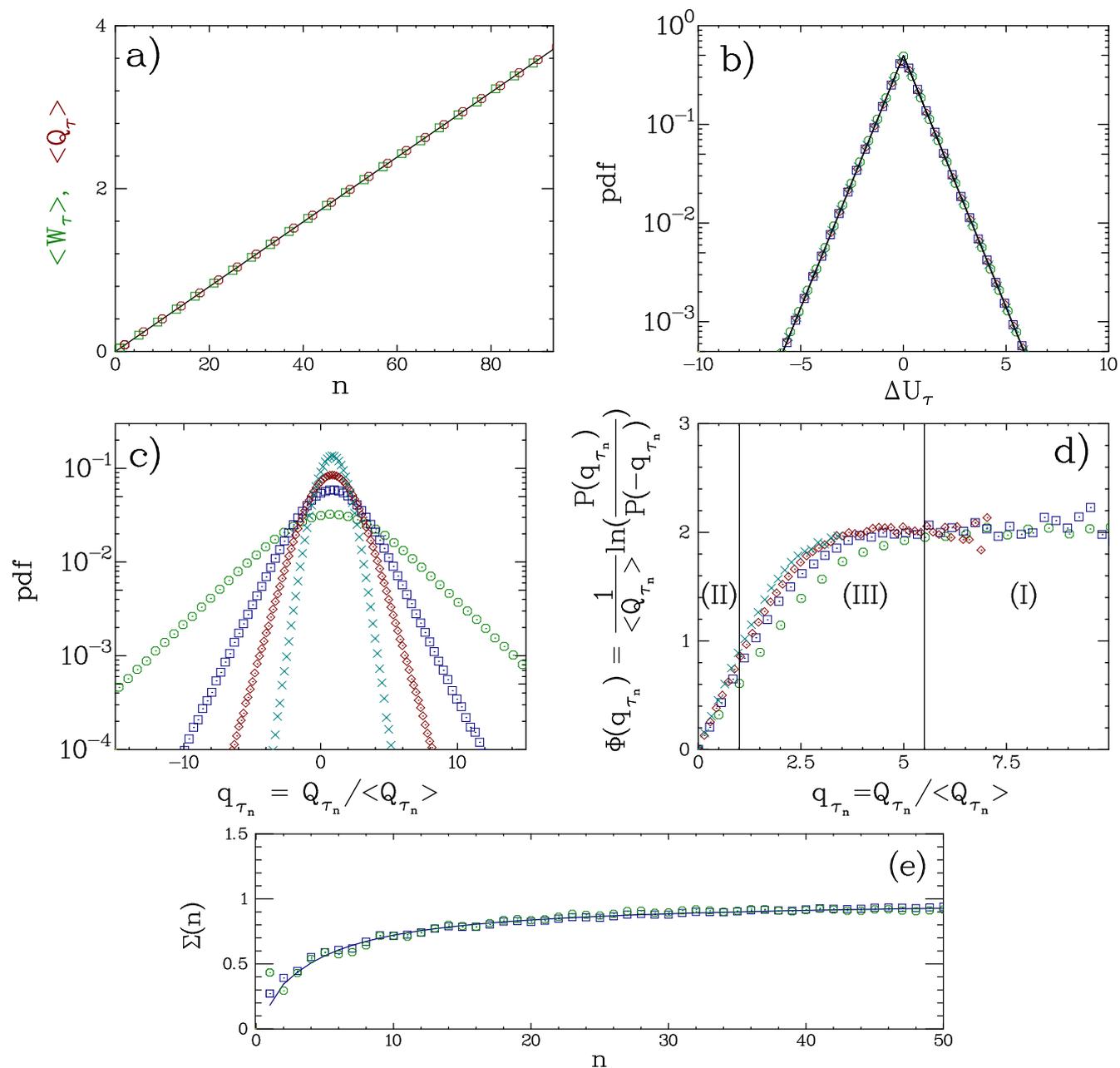


FIG. 2.21 – Chaleur dissipée. a) Valeur moyenne de  $W_{\tau_n}$  ( $\circ$ ) et  $Q_{\tau_n}$  ( $\square$ ). Dans les graphes suivants, le temps d'intégration  $\tau$  est un multiple de la période de forçage  $\tau_n = 2n\pi/\omega_d$ , avec  $n = 7$  ( $\circ$ ),  $n = 15$  ( $\square$ ),  $n = 25$  ( $\diamond$ ) and  $n = 50$  ( $\times$ ). b) Distributions de  $\Delta U_{\tau_n}$ . c) Distributions de  $Q_{\tau_n}$ . d) Fonctions de symétries  $\Phi(Q_{\tau_n})$ . e) La pente  $\Sigma_q(n)$  de  $\Phi(Q_{\tau_n})$ , pour  $Q_{\tau_n} < \langle Q_{\tau_n} \rangle$ , tracée en fonction de  $n$  ( $\circ$ ). La pente  $\Sigma_w(\tau_n)$  de  $\Phi(W_{\tau_n})$ , tracée en fonction de  $n$  ( $\square$ ).

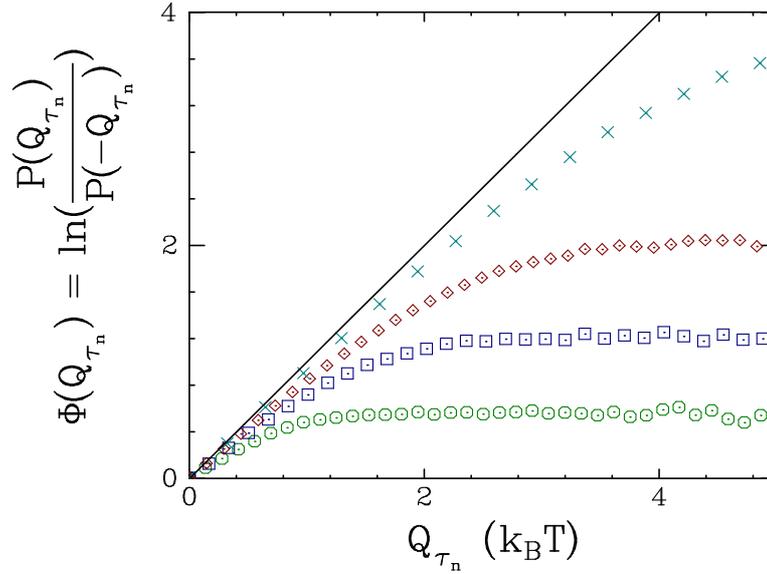


FIG. 2.22 – Chaleur dissipée. Fonctions de symétries  $\Phi(Q_{\tau_n})$  tracées en fonction de la chaleur non normalisée pour  $\tau_n = 2n\pi/\omega_d$ , avec  $n = 7$  ( $\circ$ ),  $n = 15$  ( $\square$ ),  $n = 25$  ( $\diamond$ ) and  $n = 50$  ( $\times$ ). La droite superposée est de pente 1.

### 2.4.3 Fluctuations de la production d'entropie totale

Le système est dans un état stationnaire hors-équilibre. Il est donc intéressant de regarder les fluctuations de la production d'entropie totale  $\Delta s_{\text{tot}, \tau_n}$  (voir partie 1.4.3). Nous allons tout d'abord expliquer comment est calculée la variation d'entropie de trajectoire définie dans le cas d'un forçage sinusoïdal. Le principe est illustré sur la figure 2.23. Pour chaque période de forçage, le système suit une trajectoire propre ; l'ensemble de ces trajectoires définit un tube de trajectoires. Leur moyenne suit une certaine courbe dans l'espace des phases. Le système n'est bien évidemment pas dans un état stationnaire lorsque l'on regarde à l'intérieur d'une période. Toutefois, il le devient si nous nous intéressons à l'évolution du signal sur des temps grands et multiples de la période de forçage. Nous étudions donc, en fonction de  $\tau_n$ , la quantité  $\theta(t_i + \tau_n)$  où  $\tau_n$  est un multiple de la fréquence de forçage et  $t_i$  désigne la phase de la trajectoire moyenne  $t_i\omega_d$  (et de même pour la vitesse,  $\dot{\theta}$ ). L'entropie de trajectoire est ainsi définie comme :

$$\Delta s_{\tau_n} = -k_B \ln \left( \frac{p(\theta(t_i + \tau_n), t_i\omega_d)p(\dot{\theta}(t_i + \tau_n), t_i\omega_d)}{p(\theta(t_i + \tau_n), t_i\omega_d)p(\dot{\theta}(t_i + \tau_n), t_i\omega_d)} \right) \quad (2.51)$$

La phase initiale  $t_i\omega_d$  joue le rôle d'un paramètre de contrôle extérieur. Théoriquement, la production d'entropie totale satisfait un Théorème de Fluctuation Détaillée pour chaque valeur de la phase  $t_i\omega_d$  [42]. Ainsi pour obtenir la valeur correcte de l'entropie totale, il faut tout d'abord calculer les distributions de la position angulaire et de la vitesse angulaire pour chaque phase initiale  $t_i\omega_d$ . Ensuite nous calculons l'entropie de trajectoire en utilisant la relation 2.51. Comme les fluctuations de  $\theta$  et de  $\dot{\theta}$  sont indépendantes de  $t_i\omega_d$ , ces distributions correspondent à celles des fluctuations d'équilibre autour de la trajectoire moyenne, définie par  $\langle \theta(t) \rangle$  et  $\langle \dot{\theta}(t) \rangle$ , qui, elle, dépend de  $t_i\omega_d$ . Nous pouvons ainsi moyennner  $\Delta s_{\tau_n}$  sur  $t_i\omega_d$  dans un deuxième temps, ce qui augmente considérablement la précision statistique. Il est important de noter que ce procédé n'est pas équivalent au suivant : calculer les distributions sur toutes les valeurs de  $t_i\omega_d$  et ensuite calculer

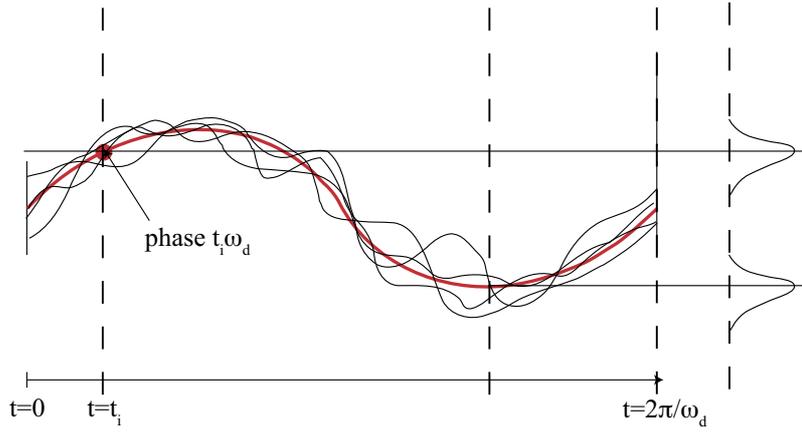


FIG. 2.23 – Exemple de trajectoires pour un forçage sinusoïdal à 1 dimension. Nous avons représenté trois exemples de chemin suivi par le système définissant un tube de trajectoires. La ligne en trait épais est la trajectoire moyenne. Nous nous intéressons à une phase initiale  $t_i\omega_d$  et étudions les déviations de chaque trajectoire individuelle autour de la valeur moyenne. Pour illustrer notre propos, nous avons représenté la distribution de probabilité d'une trajectoire pour différentes phases qu'il faut mesurer pour calculer l'entropie de trajectoire.

l'entropie de trajectoire. En effet les distributions n'ont pas la même forme (figure 2.24) et la valeur de l'entropie de trajectoire à un temps  $t$  sera différente suivant la méthode.

La distribution de la variation d'entropie de trajectoire est tracée sur la figure 2.25a); elle est indépendante de  $n$ . Nous lui avons superposé la distribution de la variation d'énergie interne divisée par  $T$  lorsque le système est à l'équilibre. Aux erreurs expérimentales près, les deux distributions sont en parfaite adéquation. Ainsi l'entropie de trajectoire peut être considérée comme l'entropie échangée avec le thermostat si le système est à l'équilibre. La valeur moyenne de  $\Delta s_{\tau_n}$  est nulle, et la valeur moyenne de la production d'entropie totale est donc égale au travail moyen injecté dans le système divisé par la température. Sur la figure 2.25b), nous avons représenté les distributions de la production d'entropie totale. Celles-ci sont gaussiennes pour tout temps  $\tau_n$ .

Les fonctions de symétrie de  $\Delta s_{\text{tot},\tau_n}$  sont linéaires en  $\Delta s_{\text{tot},\tau_n}$  pour toutes les valeurs de  $\Delta s_{\text{tot},\tau_n}$  et la pente est égale à 1 quel que soit  $\tau_n$ . La production d'entropie totale va donc satisfaire un Théorème de Fluctuation Détaillé :

$$p(\Delta s_{\text{tot},\tau_n}) = p(-\Delta s_{\text{tot},\tau_n})e^{-\Delta s_{\text{tot},\tau_n}/k_B}, \quad \forall \Delta s_{\text{tot},\tau_n} \quad \text{et} \quad \forall \tau_n \quad (2.52)$$

Ce n'est pas exactement le cas pour  $n = 1$ . C'est sur les temps courts que les erreurs statistiques sont les plus grandes et ainsi l'erreur sur la pente la plus élevée. La raison en est également plus profonde. Le système doit être dans un état stationnaire pour qu'une Relation de Fluctuation Détaillée soit valable. Cela n'est effectivement le cas que lorsque le temps considéré est supérieur à au moins une période de forçage. Il faut donc attendre au moins la deuxième période pour que le système soit dans le cadre de l'hypothèse principal, c'est-à-dire qu'il soit dans un état stationnaire hors-équilibre.

### Distance à l'équilibre

Pour finir nous allons définir un paramètre sans dimension  $d$ , défini comme le rapport entre la valeur moyenne de l'entropie totale pour  $\tau = \tau_\alpha$  et de la variance  $\sigma_{e_q}^2$  des fluctuations de variation

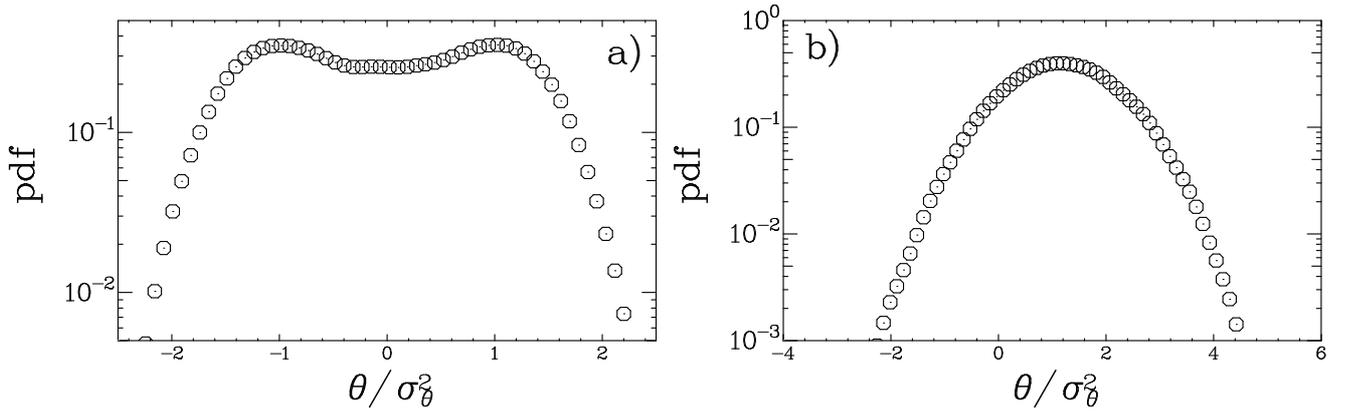


FIG. 2.24 – a) Distribution d’une variable obtenue comme la somme d’une fonction sinusoïdale du temps et d’un bruit blanc gaussien. b) Distribution obtenue en fixant la phase de la sinusoïde.

d’entropie du milieu lorsque le système est à l’équilibre :

$$d^2 = \frac{\langle \Delta s_{\text{tot},\tau} \rangle}{\sigma_{\text{eq}}} = \sqrt{\frac{3n_d}{8}} \frac{\sigma_{\Delta s_{\text{tot},\tau}}^2}{\sigma_{\text{eq}}^2}, \quad (2.53)$$

où  $n_d$  est le nombre de degré de liberté du système, ici égal à 2. Pour la seconde égalité nous utilisons que  $\Delta s_{\text{tot},\tau}$  est gaussien et vérifie un théorème de fluctuation détaillé, c’est-à-dire  $\sigma_{\Delta s_{\text{tot},\tau}}^2 = 2\langle \Delta s_{\text{tot},\tau} \rangle$ . La variance des fluctuations de  $\Delta s_{\text{m},\tau}$  à l’équilibre est, en termes de  $k_B$ , égale à :  $\sigma_{\text{eq}}^2 = 3/2n_d k_B^2$ .  $d$  peut être considéré comme une mesure de la distance à l’équilibre :  $d$  est nul à l’équilibre et d’autant plus grand que l’on s’éloigne de l’équilibre. Ce terme construit ici pour le cas du pendule de torsion peut être étendu à la résistance électrique étudiée lors du chapitre 1 où on obtient que le paramètre  $d$  est proportionnel à  $RI^2\tau_0/(k_B T)$ . Ce résultat obtenu pour un autre système est une seconde indication que ce paramètre peut jouer le rôle de distance à l’équilibre car il est d’autant plus grand que le système opère loin de l’équilibre. Lorsque  $d$  est grand, très loin de l’équilibre,  $\sigma_{\text{eq}}$  devient négligeable. Ainsi les fluctuations d’entropie totale seront égales aux fluctuations de  $\Delta s_{\text{m},\tau}$ . En d’autres termes, la chaleur dissipée sera gaussienne. Nous reviendrons sur les expressions de  $d$  lors du chapitre 3.

## 2.5 Conclusion

Nous avons décrit dans ce chapitre les fluctuations de puissance (injectée et dissipée) et de production d’entropie totale d’un oscillateur harmonique en torsion déplacé hors de son état d’équilibre par un couple externe. Nous avons étudié deux cas de forçage : linéaire en temps ou périodique en temps.

L’énergie  $W$  injectée dans le système a des fluctuations gaussiennes quel que soit le couple exercé. De plus, celles-ci satisfont un TFT (théorème de fluctuation transitoire) lorsque  $M$  est linéaire et un SSFT (théorème de fluctuation stationnaire) lorsque  $M$  est sinusoïdal.

L’énergie dissipée est représentée par  $Q$ , mesurée à l’aide d’un principe de conservation de l’énergie. Sa distribution de probabilité est différente de celle du travail  $W$  et n’est pas gaussienne. Elle satisfait un théorème de fluctuation stationnaire à la fois dans la cadre du forçage linéaire et du forçage sinusoïdal. Comme les fonctions de symétrie ne sont pas linéaires en  $Q$ , elles ne satisfont pas un Théorème de Fluctuation Transitoire.

Nous nous sommes intéressés plus en détail dans le cas du forçage sinusoïdal à la production d'entropie totale. Le système étant dans un état stationnaire hors-équilibre, le théorème de fluctuation n'est pas seulement valable dans la limite des grands temps mais pour tout temps et quelle que soit l'amplitude des fluctuations d'entropie totale. Cette quantité représente l'entropie supplémentaire créée pour maintenir le système dans un état stationnaire hors-équilibre. Nous avons enfin introduit un paramètre sans dimension caractérisant la distance à l'équilibre.

Nous avons montré que le système est très bien décrit par une équation de Langevin du deuxième ordre ; nous allons donc maintenant reprendre les calculs théoriques réalisés pour une équation de Langevin du premier ordre et les étendre à un oscillateur harmonique de manière à comparer nos résultats expérimentaux aux résultats théoriques.

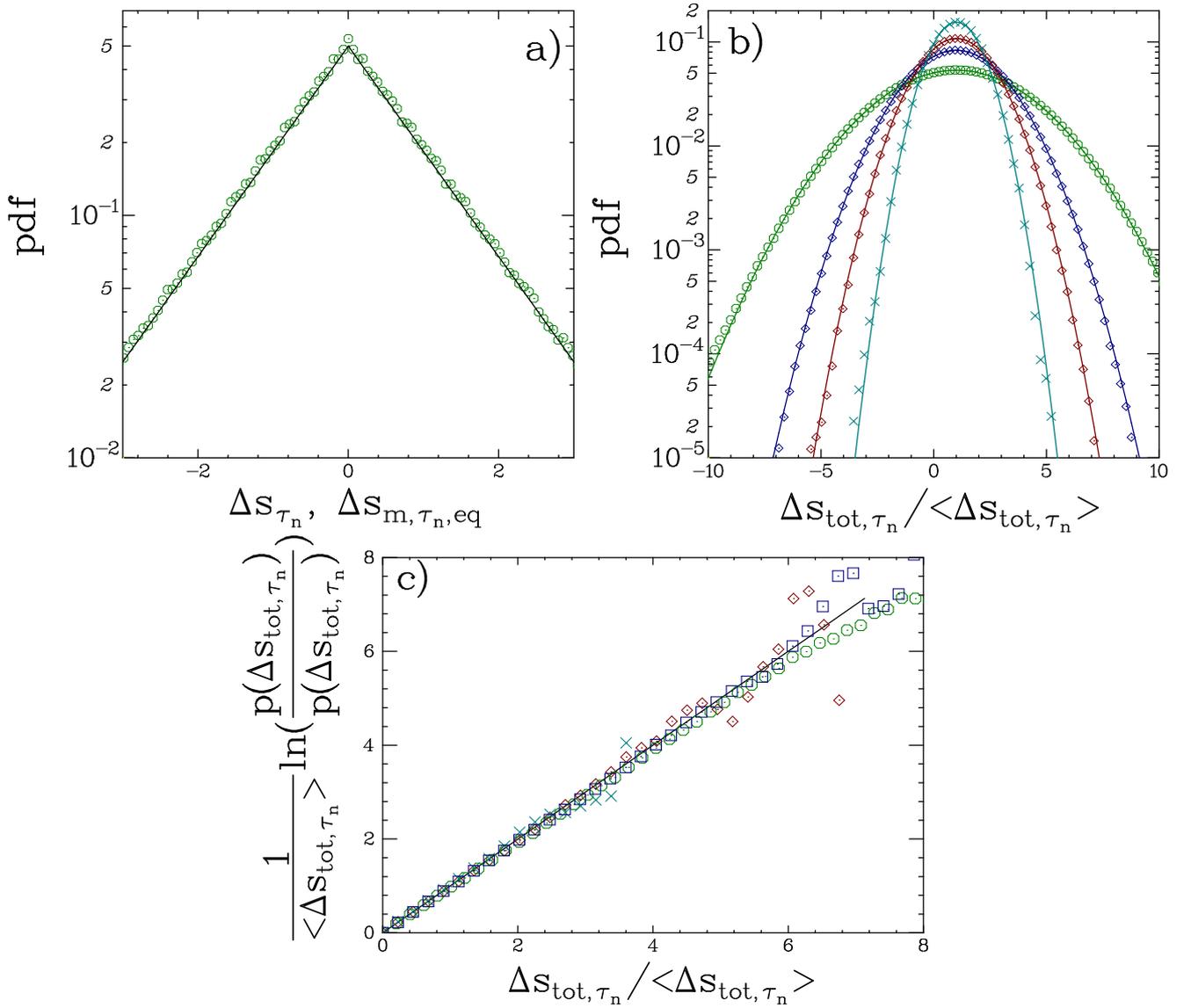


FIG. 2.25 – Entropie totale. a) Distributions de l'entropie de trajectoire  $\Delta s_{\tau_n}$  pour  $n = 7$ . La distribution est indépendante de  $n$ . La ligne continue représente  $\Delta s_{m, \tau}$  à l'équilibre pour la même valeur de  $\tau$ . b) Distributions de la variation d'entropie totale pour  $n = 7$  ( $\circ$ ),  $n = 15$  ( $\square$ ),  $n = 25$  ( $\diamond$ ) et  $n = 50$  ( $\times$ ). c) Fonctions de symétrie de  $\Delta s_{tot, \tau_n}$  pour les mêmes valeurs de  $n$ . La ligne continue est une droite de pente 1.

# Chapitre 3

## Étude théorique du pendule de torsion

Dans cette partie, nous allons reprendre les résultats expérimentaux décrits lors du chapitre 2 et les comparer à un modèle théorique basé sur l'équation de Langevin. Les hypothèses à la base du modèle sont vérifiées expérimentalement. À l'aide de ce modèle, nous pouvons calculer les expressions analytiques des densités de probabilité du travail injecté au système et de la chaleur dissipée par le système dans les deux situations expérimentales suivantes : état transitoire pour un forçage linéaire et état stationnaire pour un forçage sinusoïdal. Les Relations de Fluctuation à temps fini sont dérivées à la fois pour le travail injecté et la chaleur dissipée. Nous considérons ensuite le système dans un état stationnaire hors-équilibre pour étudier la production d'entropie totale, entropie créée pour maintenir le système dans un état stationnaire hors-équilibre et nous obtenons un Théorème de Fluctuation Détaillé (DFT).

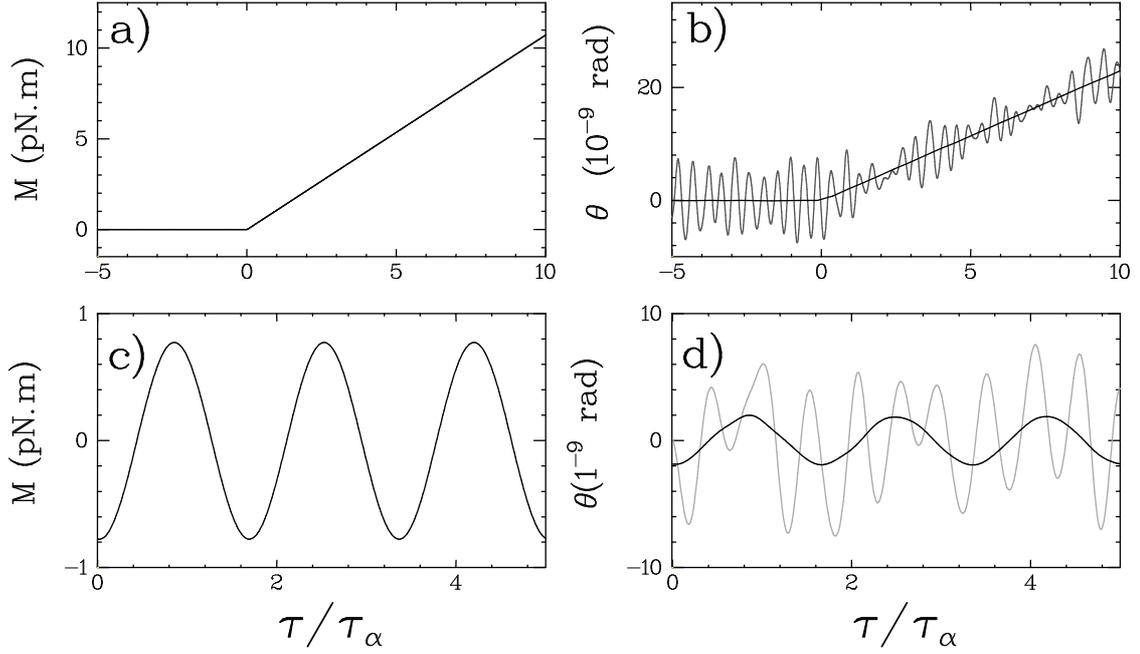


FIG. 3.1 – Deux exemples de réponse angulaire du système,  $\theta(t)$ , à une excitation. a) et b) Cas où  $M(t)$  est linéaire en temps. c) et d) Cas où  $M(t)$  est sinusoïdal en temps. Pour les figures b) et d) la ligne noire représente la réponse moyenne  $\langle\theta(t)\rangle$ , obtenue en reproduisant un grand nombre de fois un même motif de forçage (environ  $10^5$ ).

## 3.1 Hypothèses

Nous écrivons  $\theta$  comme la somme d'une partie moyenne et d'une partie fluctuante, et nous faisons de même pour la vitesse angulaire :

$$\theta(t) = \langle\theta(t)\rangle + \delta\theta(t) \quad \text{et} \quad \dot{\theta}(t) = \langle\dot{\theta}(t)\rangle + \delta\dot{\theta}(t). \quad (3.1)$$

Les crochets  $\langle\cdot\rangle$  désignent comme précédemment une moyenne d'ensemble obtenue en imposant un grand nombre de fois (environ  $10^5$ ) un même cycle. Ce principe est illustré sur la figure 3.1 pour deux types de forçage extérieur : un forçage linéaire en temps et un forçage périodique.

### 3.1.1 Comportement moyen

#### Cas général

Nous regardons, tout d'abord, la réponse moyenne du système à une excitation extérieure.  $\langle\theta(t)\rangle$  est la solution d'une équation différentielle linéaire du deuxième ordre à coefficients constants (équation 2.14) :

$$\frac{d^2\langle\theta(t)\rangle}{dt^2} + 2\alpha\frac{d\langle\theta(t)\rangle}{dt} + (\alpha^2 + \psi^2)\langle\theta(t)\rangle = \omega_0^2\frac{M(t)}{C}. \quad (3.2)$$

Nous avons introduit, par souci de simplicité d'écriture, les paramètres  $\alpha = 1/\tau_\alpha = \nu/(2I_{\text{eff}})$  et  $\psi$  défini par  $\omega_0^2 = \alpha^2 + \psi^2 = \sqrt{C/I_{\text{eff}}}$ . La solution générale de l'équation 3.2 s'écrit :

$$\langle\theta(t)\rangle = \langle\tilde{\theta}_{t_i}(t)\rangle + \int_{t_i}^t \chi(t-u)M(u)du, \quad (3.3)$$

où  $\chi$  est la fonction de réponse linéaire du pendule de torsion :

$$\chi(t) = \frac{\omega_0^2}{\psi C} e^{-\alpha t} \sin(\psi t), \quad (3.4)$$

et  $\langle \tilde{\theta} \rangle$  est une fonctionnelle dépendant uniquement de la moyenne des conditions initiales  $\langle \theta(t_i) \rangle$  et  $\langle \dot{\theta}(t_i) \rangle$  :

$$\langle \tilde{\theta}_{t_i}(t) \rangle \equiv \langle \theta(t_i) \rangle \frac{\omega_0 e^{-\alpha(t-t_i)}}{\psi} \sin(\psi(t-t_i) - \varphi) + \langle \dot{\theta}(t_i) \rangle \frac{e^{-\alpha(t-t_i)}}{\psi} \sin(\psi(t-t_i)). \quad (3.5)$$

L'angle  $\varphi$  est défini tel que :  $\cos(\varphi) = \alpha/\omega_0$  et  $\sin(\varphi) = \psi/\omega_0$ . Nous avons étudié expérimentalement les deux cas particuliers suivants.

### Cas transitoire : forçage linéaire en temps

Le premier est l'étude d'un état transitoire : le système part d'un état d'équilibre, défini tel que  $\langle \theta_0 \rangle = 0$  et  $\langle \dot{\theta}_0 \rangle = 0$ , puis, pour  $t > 0$ , un couple linéaire en temps ( $M(t) = M_0 t / \tau_r$ ) lui est appliqué. La réponse moyenne du pendule de torsion est dans ce cas :

$$\langle \theta(t) \rangle = \begin{cases} 0 & t < 0 \\ \frac{M_0}{\psi C \tau_r} [e^{-\alpha t} \sin(\psi t + 2\varphi) + \psi t - \sin(2\varphi)] & t \geq 0 \end{cases}. \quad (3.6)$$

### Cas stationnaire : forçage sinusoïdal en temps

Dans la seconde situation, le système est dans un état stationnaire hors-équilibre réalisé par un forçage périodique,  $M(t) = M_0 \sin(\omega_d t)$ , avec  $\omega_d = 2\pi f_d$ . Une fois le système relaxé dans un état stationnaire, c'est-à-dire pour  $t \gg \tau_\alpha$ , la réponse moyenne du système s'écrit :

$$\langle \theta(t) \rangle = \theta_0 \sin(\omega_d t + \beta) \quad \text{avec} \quad \theta_0 = \frac{M_0}{C \rho(\omega_d)}, \quad (3.7)$$

$$\cos(\beta) = \frac{(1 - (\omega_d/\omega_0)^2)}{\rho(\omega_d)}, \quad \sin(\beta) = \frac{-2(\omega_d/\omega_0) \cos(\varphi)}{\rho(\omega_d)} \quad (3.8)$$

$$\text{et} \quad \rho(\omega_d) = \sqrt{\left(1 - \left(\frac{\omega_d}{\omega_0}\right)^2\right)^2 + 4 \left(\frac{\omega_d}{\omega_0} \cos(\varphi)\right)^2}. \quad (3.9)$$

Ces deux solutions particulières sont testées directement à partir de nos données. La valeur de la constante de calibration du forçage  $A$  ( $M(t) = AI(t)$ , voir partie 2.1.5) est ainsi obtenue d'une deuxième façon et est en excellent accord avec la valeur obtenue par le théorème de Fluctuation-Dissipation.

## 3.1.2 Fluctuations

Nous nous intéressons maintenant à la statistique et la dynamique des fluctuations angulaires  $\delta\theta$  dans des conditions hors d'équilibre, c'est-à-dire lorsqu'un couple extérieur dépendant du temps est appliqué. À l'équilibre,  $\delta\theta$  a une distribution gaussienne de moyenne nulle et de variance  $k_B T / C$  et les fluctuations de vitesse angulaire  $\delta\dot{\theta}$  ont une distribution gaussienne de moyenne nulle et de variance  $k_B T / I_{\text{eff}}$ . Sur la figure 3.2a), nous avons tracé la distribution de  $\delta\theta$  mesurée pendant le

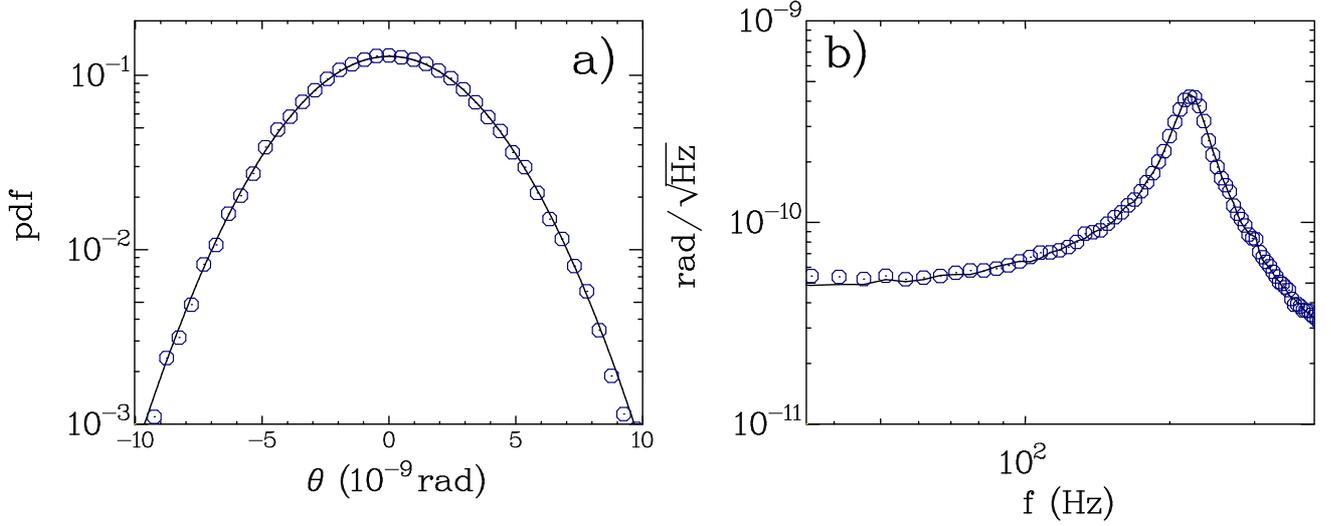


FIG. 3.2 – a) Distribution des fluctuations angulaires  $\delta\theta = \theta(t) - \langle\theta(t)\rangle$  en présence d'un forçage linéaire en temps ( $\circ$ ). La ligne continue représente la modélisation gaussienne de la distribution de  $\delta\theta$  à l'équilibre. b) Le spectre des fluctuations en présence d'un forçage linéaire en temps ( $\circ$ ) est comparé à la prédiction théorique du spectre d'équilibre (ligne continue).

forçage linéaire ; nous lui avons superposé la prédiction théorique gaussienne de la distribution de  $\delta\theta$  à l'équilibre ( $M(t) = 0$ ). Aux erreurs expérimentales et statistiques près (inférieures au pourcent), les deux courbes sont en parfaite adéquation. La densité de probabilité des fluctuations est donc :

$$P(\delta\theta, M \neq 0) = P(\delta\theta, M = 0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_\theta^2}} \exp\left(-\frac{\delta\theta^2}{2\sigma_\theta^2}\right). \quad (3.10)$$

En conséquence, les propriétés statistiques des fluctuations angulaires lorsqu'un forçage externe est exercé sur le système sont celles d'équilibre.

Nous en venons maintenant à la dynamique des fluctuations. Nous avons tracé sur la figure 3.2b) le spectre des fluctuations lorsqu'un couple linéaire en temps est appliqué au système. Nous lui avons superposé l'expression théorique du spectre des fluctuations d'équilibre obtenue par le théorème de Fluctuation-Dissipation :

$$S_{\delta\theta}(f) = \frac{4k_B T f_0^2}{2\pi^2 \tau_\alpha C \left( (f_0^2 - f^2)^2 + \frac{1}{\pi^2} \left( \frac{f}{\tau_\alpha} \right)^2 \right)}. \quad (3.11)$$

Les valeurs de  $\tau_\alpha$ ,  $C$  et  $f_0$  sont mesurées à partir des fluctuations angulaires d'équilibre. La superposition entre le spectre théorique des fluctuations angulaires d'équilibre et le spectre des fluctuations hors-équilibre est très bonne aux erreurs de mesure près. Nous pouvons en tirer deux conclusions. Tout d'abord, la dynamique des fluctuations lorsqu'un forçage est appliqué est identique à celle d'équilibre. D'autre part, la bonne description des fluctuations du système peut se faire par une équation de Langevin du deuxième ordre, valable que le pendule soit à l'équilibre ou non :

$$\begin{aligned} \frac{d^2\delta\theta}{dt^2} + 2\alpha \frac{d\delta\theta}{dt} + (\alpha^2 + \psi^2)\delta\theta &= \omega_0^2 \frac{\xi(t)}{C} \\ \text{avec } \langle \xi(t) \rangle &= 0 \\ \text{et } \langle \xi(t_1)\xi(t_2) \rangle &= 2k_B T \nu \delta(t_2 - t_1). \end{aligned} \quad (3.12)$$

La partie fluctuante de la réponse angulaire s'écrit d'une manière générale comme :

$$\delta\theta(t) = \delta\tilde{\theta}_{t_i}(t) + \int_{t_i}^t \chi(t-u)\xi(u)du, \quad (3.13)$$

où  $\delta\tilde{\theta}_{t_i}$  est une fonctionnelle dépendant uniquement des fluctuations des conditions initiales  $\delta\theta(t_i)$  et  $\delta\dot{\theta}(t_i)$  :

$$\delta\tilde{\theta}_{t_i}(t) \equiv \delta\theta(t_i)\frac{\omega_0 e^{-\alpha(t-t_i)}}{\psi} \sin(\psi(t-t_i) - \varphi) + \delta\dot{\theta}(t_i)\frac{e^{-\alpha(t-t_i)}}{\psi} \sin(\psi(t-t_i)). \quad (3.14)$$

La fonction d'auto-corrélation de la position,  $C_{\delta\theta}(\tau) \equiv \langle \delta\theta(t)\delta\theta(t+\tau) \rangle$ , se dérive de l'équation 3.11 grâce au théorème de Wiener-Khinchin, qui justifie que  $C_{\delta\theta}(\tau)$  est la transformée de Fourier inverse du spectre  $S_{\delta\theta}(f)$  :

$$C_{\delta\theta}(t_2 - t_1) = \frac{k_B T}{C \sin(\varphi)} \exp\left(-\frac{|t_2 - t_1|}{\tau_\alpha}\right) \sin(\psi|t_2 - t_1| + \varphi). \quad (3.15)$$

Ces propriétés illustrées dans le cas d'un forçage linéaire sont également valables pour un forçage sinusoïdal.

### 3.1.3 Bilan

Nous avons ainsi justifié expérimentalement que nous pouvons traiter séparément la moyenne et les fluctuations de la position angulaire comme solutions de deux équations différentielles linéaires découplées à coefficients constants. Les coefficients sont identiques pour les deux équations, seul le second membre change :  $\omega_0^2 M(t)/C$  pour l'équation régissant la moyenne et  $\omega_0^2 \xi(t)/C$  pour celle décrivant les fluctuations.

Ces hypothèses sont raisonnables car les forces exercées ne sont pas suffisantes pour entraîner le système dans un régime non linéaire. Le comportement s'en trouverait alors fortement modifié ; il ne serait alors plus possible de séparer moyenne et fluctuations en deux équations découplées. Illustrons cela par un exemple simple, supposons que le couple exercé ne soit plus linéaire mais qu'un terme cubique s'ajoute :  $-C\theta - \kappa\theta^3$ . L'équation de la position angulaire est alors :

$$\frac{d^2\theta}{dt^2} + \alpha\frac{d\theta}{dt} + C\theta + \kappa\theta^3 = \frac{\omega_0^2}{C}M(t) + \frac{\omega_0^2}{C}\xi(t). \quad (3.16)$$

La moyenne et les fluctuations sont alors solutions de deux équations couplées :

$$\frac{d^2\langle\theta\rangle}{dt^2} + \alpha\frac{d\langle\theta\rangle}{dt} + C\langle\theta\rangle + \kappa\langle\theta\rangle^3 + \underbrace{3\kappa\langle\theta\rangle\langle\delta\theta^2\rangle}_{\text{Couplage}} = \frac{\omega_0^2}{C}M(t), \quad (3.17)$$

$$\frac{d^2\delta\theta}{dt^2} + \alpha\frac{d\delta\theta}{dt} + C\delta\theta + \kappa\delta\theta^3 + \underbrace{\kappa(3\langle\theta\rangle^2\delta\theta + 3\langle\theta\rangle(\delta\theta^2 - \langle\delta\theta^2\rangle))}_{\text{Couplage}} = \frac{\omega_0^2}{C}\xi(t). \quad (3.18)$$

Le comportement moyen et fluctuant sont ainsi fortement dépendants l'un de l'autre et nos hypothèses ne sont plus valides.

Nous avons durant cette thèse cherché à modifier le pendule de torsion de manière à le rendre non-linéaire. Plusieurs idées ont été proposées : forçage électrostatique ou forçage par effet Casimir,

les couples exercés sont alors en loi de puissance : en  $1/(\theta_0 + \theta)^2$  pour le forçage électrostatique et en  $1/(\theta_0 + \theta)^3$  pour le forçage par effet Casimir.  $\theta_0$  désigne à chaque fois une constante positive. Toutefois comme les fluctuations angulaires sont de faible amplitude devant  $\theta_0$ , le développement de Taylor des couples exercés ne fera intervenir qu'une correction linéaire. Les effets non-linéaires seront de ce fait invisibles. S'il n'a pas été possible pour nous d'observer des effets non-linéaires, d'autres groupes ont pu le réaliser sur des systèmes différents à la fois numériquement [72, 73] et expérimentalement pour une particule colloïdale dans un piège optique anharmonique [32, 31, 48] et près de la résonance stochastique [74].

## 3.2 Fluctuations du travail

Le travail injecté au système est défini comme le travail sur un temps  $\tau$  du forçage déterministe  $M(t)$ , c'est-à-dire :

$$W(t_i, \tau) = \frac{1}{k_B T} \int_{t_i}^{t_i + \tau} M(t') \frac{d\theta}{dt}(t') dt'. \quad (3.19)$$

Nous allons, dans un premier temps, justifier le résultat expérimental suivant : les densités de probabilité de  $W(t_i, \tau)$  sont gaussiennes. Cette propriété est vérifiée à la fois pour le cas transitoire et le cas stationnaire. Pour cela, nous suivrons la démonstration de la référence [35] réalisée pour une équation de Langevin du premier ordre et nous l'étendrons à une équation de Langevin du deuxième ordre.

### 3.2.1 Forme de la distribution du travail

La solution générale de l'équation de Langevin se décompose en 3 parties : une partie moyenne  $\langle \theta(t) \rangle$  (éq. 3.3), une partie fluctuante correspondant à la relaxation des fluctuations des conditions initiales ( $\delta\tilde{\theta}_{t_i}$ ) et la réponse linéaire du système au bruit thermique (éq. 3.13). Le forçage  $M(t)$  est déterministe ; de plus le travail fourni au système est linéaire en  $\dot{\theta}$ , ce dernier peut ainsi s'écrire comme la somme de trois termes :

$$W(t_i, \tau) = \underbrace{\langle W(t_i, \tau) \rangle}_{\text{moyenne}} + \underbrace{\delta W_1(t_i, \tau)}_{\text{conditions initiales}} + \underbrace{\delta W_2(t_i, \tau)}_{\text{bruit}}. \quad (3.20)$$

Nous avons introduit les quantités suivantes :

- la valeur moyenne du travail,  $\langle W(t_i, \tau) \rangle$  :

$$\langle W(t_i, \tau) \rangle = \frac{1}{k_B T} \int_{t_i}^{t_i + \tau} M(u) \langle \dot{\theta}(u) \rangle du; \quad (3.21)$$

- les fluctuations du travail dues à la relaxation des fluctuations des conditions initiales :

$$\delta W_1(t_i, \tau) \equiv \frac{1}{k_B T} \int_{t_i}^{t_i + \tau} M(u) \frac{d\tilde{\theta}}{dt} [\delta\theta_{t_i}, \delta\dot{\theta}_{t_i}] du; \quad (3.22)$$

- le travail de la réponse au bruit thermique :

$$\delta W_2(t_i, \tau) \equiv \frac{1}{k_B T} \int_{t_i}^{t_i + \tau} M(u) du \int_{t_i}^u \frac{\partial \chi}{\partial u}(u - v) \xi(v) dv, \quad (3.23)$$

$$= \frac{1}{k_B T} \int_{t_i}^{t_i + \tau} \xi(v) dv \int_v^{t_i + \tau} \frac{\partial \chi}{\partial u}(u - v) M(u) du. \quad (3.24)$$

La moyenne d'une fonctionnelle  $\mathcal{G}$  de  $\delta\theta_{t_i}$ ,  $\delta\dot{\theta}_{t_i}$  et  $\xi(t)$  s'écrit en fonction de ses variables [50, 49, 35] :

$$\langle \mathcal{G} \rangle = \int d\delta\theta_{t_i} d\delta\dot{\theta}_{t_i} P(\delta\theta_{t_i}, \delta\dot{\theta}_{t_i}) \int d[\xi(t)] P[\xi(t)] \mathcal{G}[\delta\theta_{t_i}, \delta\dot{\theta}_{t_i}, \xi(t)]. \quad (3.25)$$

où  $P(\delta\theta_{t_i}, \delta\dot{\theta}_{t_i})$  désigne la densité de probabilité jointe de  $\delta\theta_{t_i}$  et  $\delta\dot{\theta}_{t_i}$  et  $P[\xi(t)]$  est le poids d'un chemin particulier. La moyenne est réalisée sur l'état initial ( $\delta\theta_0, \delta\dot{\theta}_0$ ) et sur l'ensemble des chemins définis par le bruit  $\xi(t)$ . Comme nous avons observé que les fluctuations angulaires et de vitesse angulaire sont identiques aux fluctuations d'équilibre, nous pouvons écrire que :

$$P(\delta\theta_{t_i}, \delta\dot{\theta}_{t_i}) = \frac{C.I}{2\pi k_B T} \exp\left(-\frac{C\delta\theta_{t_i}^2}{2k_B T} - \frac{I_{\text{eff}}\delta\dot{\theta}_{t_i}^2}{2k_B T}\right), \quad (3.26)$$

$$= P(\delta\theta_{t_i})P(\delta\dot{\theta}_{t_i}). \quad (3.27)$$

Le bruit thermique étant un bruit blanc gaussien delta-corrélé en temps, le poids d'un chemin particulier s'écrit dans ce cas particulier [35] :

$$P[\xi(t)] = K \exp\left\{-\frac{1}{2} \int_{t_i}^{t_i+\tau} \frac{\xi(u)^2}{2k_B T \nu} du\right\}, \quad (3.28)$$

où  $K$  est une constante de normalisation.

Nous allons déterminer la forme de la distribution de probabilité de  $W_\tau$  et pour cela, nous allons calculer la fonction caractéristique,  $\hat{P}_{t_i, \tau}(s)$ , définie comme la transformée de Fourier de  $p(W(t_i, \tau))$  :

$$\hat{P}_{t_i, \tau}(s) = \langle e^{isW(t_i, \tau)} \rangle. \quad (3.29)$$

La fonction caractéristique du travail peut donc être décomposée comme le produit de trois fonctions caractéristiques :

- la fonction caractéristique du travail moyen :

$$\exp(is\langle W(t_i, \tau) \rangle); \quad (3.30)$$

- la fonction caractéristique de  $\delta W_1(t_i, \tau)$  définie comme la moyenne sur l'état initial du système :

$$\langle e^{is\delta W_1(t_i, \tau)} \rangle = \iint d\delta\theta_{t_i} d\delta\dot{\theta}_{t_i} P(\delta\theta_{t_i}, \delta\dot{\theta}_{t_i}) e^{isW_1(t_i, \tau)}; \quad (3.31)$$

$W_1(t_i, \tau)$  est linéaire en  $\delta\theta_{t_i}$  et  $\delta\dot{\theta}_{t_i}$ , l'intégrale est donc celle d'une gaussienne et est égale à  $\exp(-s^2\sigma_1^2/2)$ , avec la variance :

$$\sigma_1^2 = \frac{\omega_0^2}{I_{\text{eff}}\psi^2 k_B T} \left\{ \left( \int_{t_i}^{t_i+\tau} M(u) e^{-\alpha(u-t_i)} \sin(\psi(u-t_i)) du \right)^2 + \left( \int_{t_i}^{t_i+\tau} M(u) e^{-\alpha(u-t_i)} \sin(\psi(u-t_i) - \varphi) du \right)^2 \right\}. \quad (3.32)$$

- la fonction caractéristique de  $W_2(t_i, \tau)$ , qui est l'intégrale sur l'ensemble des chemins  $\xi(t)$  :

$$\langle e^{isW_2(t_i, \tau)} \rangle = \int d[\xi(t)] P[\xi(t)] \exp\{isW_2(t_i, \tau)\}; \quad (3.33)$$

Par le changement de variable  $\xi'(t) = \xi(t) - 2k_B T \nu \int_{t_i}^{t_i+t} \frac{\partial \chi}{\partial u}(u-t) M(u) du$ , on se ramène à une intégrale gaussienne et la fonction caractéristique de  $W_2(t_i, \tau)$  est  $\exp(-s^2 \sigma_2^2/2)$  avec :

$$\sigma_2^2 = \frac{\nu}{k_B T} \int_{t_i}^{t_i+\tau} \left( \int_u^{t_i+\tau} \frac{\partial \chi}{\partial v}(v-u) M(v) dv \right)^2 du. \quad (3.34)$$

En combinant les différents résultats, nous obtenons l'expression de  $\hat{P}_{t_i, \tau}(s)$  :

$$\hat{P}_{t_i, \tau}(s) = \exp \left\{ i s \langle W(t_i, \tau) \rangle + \frac{(\sigma_1^2 + \sigma_2^2) s^2}{2} \right\}. \quad (3.35)$$

Ainsi la fonction caractéristique de  $W(t_i, \tau)$  est celle d'une gaussienne de moyenne  $\langle W(t, \tau) \rangle$  et de variance  $\sigma_{W(t_i, \tau)}^2 = \sigma_1^2 + \sigma_2^2$ . Cette démonstration justifie les résultats expérimentaux obtenus pour le travail fourni au système à la fois dans le cas transitoire et le cas stationnaire. Dans ce cas simple, une Relation de Fluctuation implique une relation simple entre la moyenne du travail  $\langle W(t_i, \tau) \rangle$  et sa variance  $\sigma_{W(t_i, \tau)}^2$ . En effet, les fonctions de symétrie prennent la forme simple :

$$\Phi(W(t_i, \tau)) \equiv \ln \left( \frac{P(W(t_i, \tau))}{P(-W(t_i, \tau))} \right) = \frac{2 \langle W(t_i, \tau) \rangle}{\sigma_{W(t_i, \tau)}^2} W(t_i, \tau). \quad (3.36)$$

Si le travail est exprimé en unité de  $k_B T$ , alors la variance du travail doit être égale au double de la valeur moyenne ; cette propriété doit être valable à tout temps pour un état transitoire (TFT) et dans la limite des temps  $\tau$  infinis pour un état stationnaire (SSFT).

En utilisant les hypothèses formulées lors de la partie 3.1, nous allons calculer les expressions analytiques de la moyenne et de la variance du travail puis les relations de fluctuation tout d'abord dans le cas transitoire puis dans le cas stationnaire. La variance des fluctuations du travail est donnée par :

$$\sigma_{W(t_i, \tau)}^2 = \frac{1}{(k_B T)^2} \int_{t_i}^{t_i+\tau} \int_{t_i}^{t_i+\tau} M(t_1) M(t_2) C_{\delta\dot{\theta}}(t_2 - t_1) dt_1 dt_2. \quad (3.37)$$

Calculer  $\sigma_{W(t_i, \tau)}^2$  nécessite la connaissance de la fonction d'auto-corrélation de la vitesse angulaire,  $C_{\delta\dot{\theta}}(\tau)$ , obtenue à partir de l'équation 3.15 :

$$C_{\delta\dot{\theta}}(\tau) = \langle \delta\dot{\theta}(t + \tau) \delta\dot{\theta}(t) \rangle = -\frac{k_B T}{I_{\text{eff}} \sin(\varphi)} \exp(-\alpha|\tau|) \sin(\psi|\tau| - \varphi). \quad (3.38)$$

### 3.2.2 Étude d'un état transitoire

Nous nous intéressons tout d'abord à un état hors-équilibre transitoire : le système est dans un état d'équilibre ( $M = 0$ ) à  $t < 0$  puis un forçage ( $M \neq 0$ ) est exercé pour  $t > 0$ . Le travail s'exprime alors entre  $t_i = 0$  et  $\tau$  et se note  $W_\tau$ . Nous allons tout d'abord étudier le cas général puis nous donnerons les expressions théoriques obtenues dans le cas particulier du forçage linéaire en temps étudié expérimentalement.

#### Cas général

Dans le cas général, la valeur moyenne de la position angulaire est donnée par l'équation 3.3 en prenant les moyennes  $\langle \theta_0 \rangle$  de la position angulaire et  $\langle \dot{\theta}_0 \rangle$  de la vitesse angulaire à  $t = 0$  comme nulles. La moyenne de la vitesse angulaire est donc égale à :

$$\langle \dot{\theta}(t) \rangle = \int_0^t \frac{\partial \chi}{\partial t}(t-u) M(u) du. \quad (3.39)$$

On en déduit alors la valeur moyenne du travail injecté au système :

$$\langle W_\tau \rangle = \frac{1}{k_B T} \int_0^\tau du \int_0^u dv M(u) M(v) \frac{\partial \chi}{\partial u}(u-v). \quad (3.40)$$

Comme nous l'avons justifié dans la partie 3.1, les fluctuations angulaires sont identiques aux fluctuations d'équilibre, c'est-à-dire que le théorème de Fluctuation-Dissipation est satisfait :

$$\chi(t-u) = \begin{cases} 0 & t < u \\ \frac{1}{k_B T} \frac{\partial C_{\delta\theta}}{\partial u}(t-u) & t \geq u \end{cases}. \quad (3.41)$$

En injectant cette relation dans l'équation 3.40, on obtient :

$$\langle W_\tau \rangle = \frac{1}{k_B T} \int_0^\tau du \int_0^u dv \frac{\partial^2 R_{\delta\theta}}{\partial v \partial u}(u-v) M(u) M(v), \quad (3.42)$$

$$= \frac{1}{(k_B T)^2} \int_0^\tau du \int_0^v dv C_{\delta\dot{\theta}}(v-u) M(u) M(v). \quad (3.43)$$

On intègre par rapport à  $v$  allant de 0 à  $u$  puis par rapport à  $u$  allant de 0 à  $\tau$ . Il est équivalent d'intégrer par rapport  $u$  allant de  $v$  à  $\tau$  puis  $v$  de 0 à  $\tau$ . Comme la fonction d'auto-corrélation des vitesses est une fonction paire, on peut intervertir les notations  $u$  et  $v$ , le résultat sera inchangé. On obtient ainsi :

$$\langle W_\tau \rangle = \frac{1}{(k_B T)^2} \int_0^\tau du \frac{1}{2} \left( \int_0^u dv C_{\delta\dot{\theta}}(v-u) M(u) M(v) + \int_u^\tau dv C_{\delta\dot{\theta}}(v-u) M(u) M(v) \right). \quad (3.44)$$

Nous obtenons ainsi la Relation de Fluctuation :

$$\langle W_\tau \rangle = \frac{1}{2} \sigma_{W_\tau}^2. \quad (3.45)$$

Nous avons ainsi justifié que le théorème de Fluctuation-Dissipation implique que le travail injecté au système vérifie un Théorème de Fluctuation Transitoire. Ce résultat est valable quel que soit le couple déplaçant le système hors de son état d'équilibre, pourvu qu'il soit appliqué à partir d'un état d'équilibre, définissant ainsi une évolution transitoire à partir de l'équilibre.

### Forçage linéaire en temps

L'exemple proposé ci-dessus est valable quelque soit le type de forçage et en particulier pour le forçage linéaire réalisé dans l'expérience ( $M(t) = M_0 t / \tau_r$ ). Les valeurs de la moyenne et de la variance du travail sont données par :

$$\langle W_\tau \rangle = \frac{M_0^2}{k_B T \psi C \tau_r^2} \left[ \frac{1}{2} \psi \tau^2 + \tau e^{-\alpha \tau} \sin(\psi \tau + 2\varphi) + \frac{1}{\omega_0} (e^{-\alpha \tau} \sin(\psi \tau + 3\varphi) - \sin(3\varphi)) \right]$$

et  $\sigma_{W_\tau}^2 = 2 \langle W_\tau \rangle$ . (3.46)

La distribution théorique du travail et la fonction de symétrie sont tracées sur la figure 3.3. L'accord entre la théorie et l'expérience est très bon, sans paramètres ajustables, confirmant ainsi la bonne description du système par notre modèle. Les écarts sont dus à des erreurs statistiques inévitables car nous avons un nombre de cycles finis ( $10^5$ ).

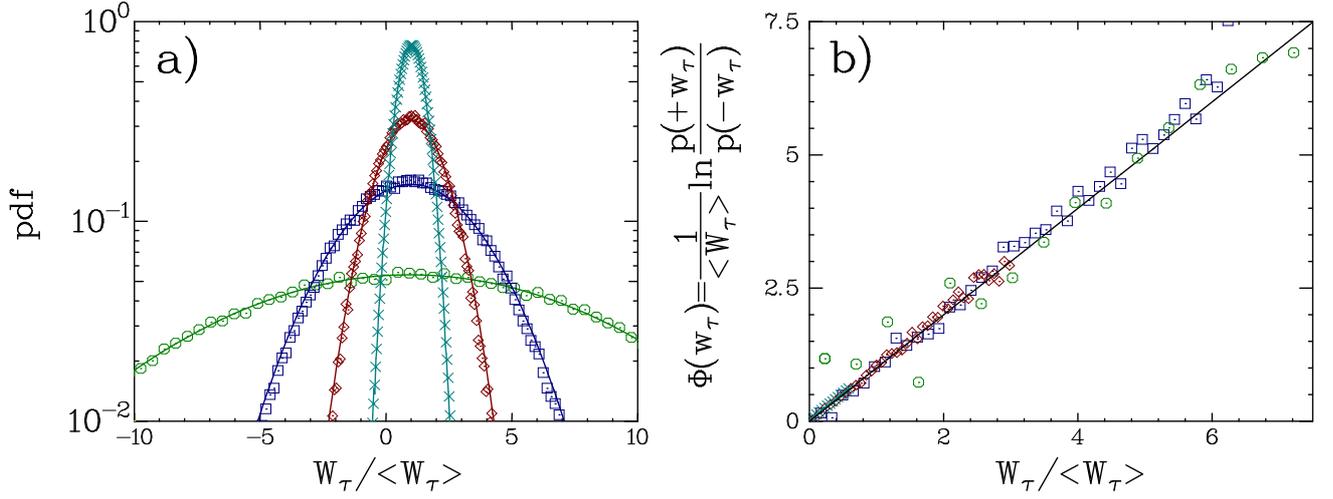


FIG. 3.3 – a) Distributions du travail  $w_\tau = W_\tau / \langle W_\tau \rangle$  pour différentes valeurs de  $\tau/\tau_\alpha$  : 0.31 ( $\circ$ ), 1.015 ( $\square$ ), 2.09 ( $\diamond$ ) et 4.97 ( $\times$ ). Les lignes continues représentent les prédictions théoriques sans paramètres ajustables. b) Fonctions de symétrie  $\Phi(w_\tau)$  pour les mêmes valeurs de  $\tau/\tau_\alpha$ . La ligne continue est une droite de pente 1.

### 3.2.3 Étude d'un état stationnaire

Nous nous intéressons maintenant au système dans un état stationnaire hors-équilibre. Nous allons procéder en deux étapes, la première consiste à comparer les résultats théoriques aux résultats expérimentaux dans le cas d'un forçage sinusoïdal ( $M(t) = M_0 \sin(\omega_d t)$ ). Dans un deuxième temps, nous généraliserons ces résultats à tout couple  $M(t)$  tel que le système est dans un état stationnaire hors-équilibre.

Concernant l'étude du forçage sinusoïdal, les quantités sont moyennées sur la phase initiale  $t_i \omega_d$ . Nous omettrons de préciser à chaque fois  $\langle \cdot \rangle_{t_i}$ . Le temps d'intégration est un multiple de la période de forçage  $\tau_n = 2n\pi/\omega_d$ . Nous allons justifier que le travail vérifie un Théorème de Fluctuation Stationnaire; nous allons déterminer l'expression des corrections à temps fini au théorème.

#### Forçage sinusoïdal

L'équation 3.7 donne l'expression analytique de la valeur moyenne de la position angulaire du pendule. On en déduit ainsi que  $\langle W_{\tau_n} \rangle$  s'écrit :

$$\langle W_{\tau_n} \rangle = \frac{M_0^2}{k_B T C} \left( \frac{\omega/\omega_0}{\rho(\omega)} \right) (\tau_n/\tau_\alpha). \quad (3.47)$$

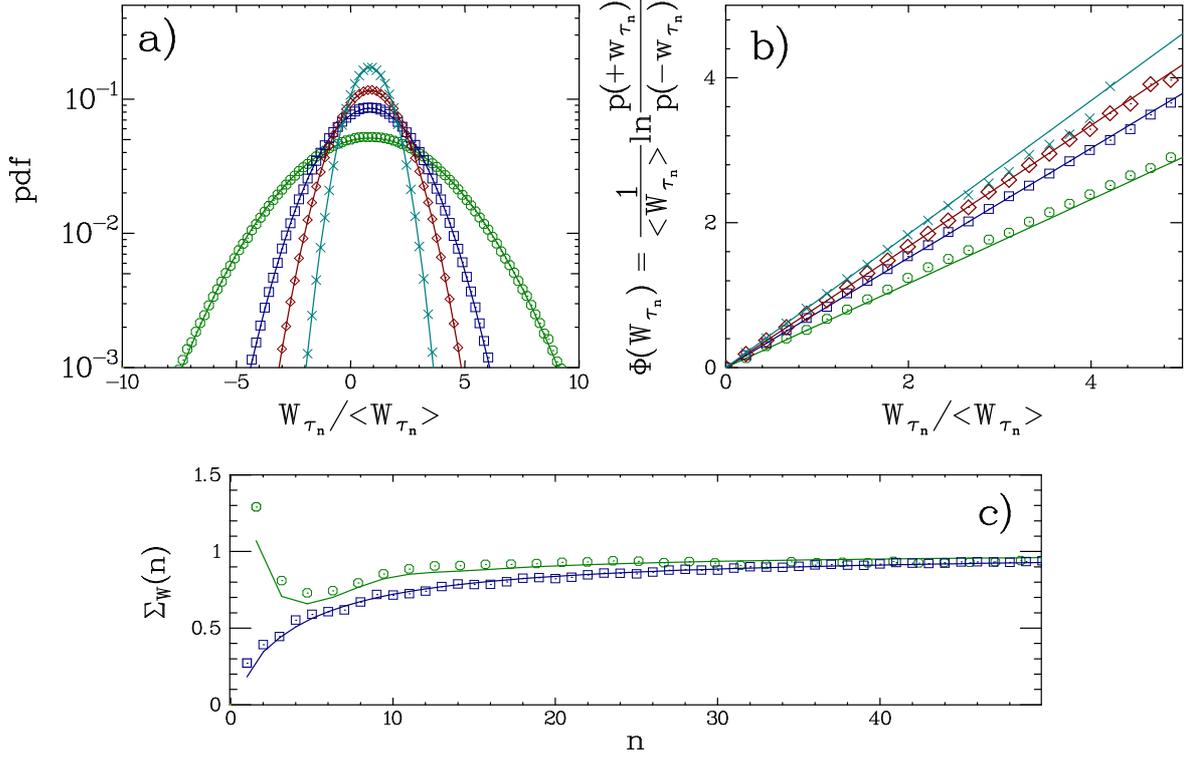


FIG. 3.4 – a) Distributions du travail  $W_{\tau_n} / \langle W_{\tau_n} \rangle$  pour différentes valeurs du nombre  $n$  de périodes de forçage, avec  $n = 7$  ( $\circ$ ),  $n = 15$  ( $\square$ ),  $n = 25$  ( $\diamond$ ) et  $n = 50$  ( $\times$ ). b) La fonction  $\Phi(W_{\tau_n})$  mesurée  $\omega_d/2\pi = 64$  Hz est tracée en fonction de  $W_{\tau_n}$  pour les mêmes valeurs de  $n$ . c) Les pentes  $\Sigma_w(\tau_n)$ , tracées en fonction de  $\tau_n$  pour deux fréquences de forçage différentes  $\omega_d = 64$  Hz ( $\square$ ) et 256 Hz ( $\circ$ ). Pour ces trois figures, les lignes continues représentent les prédictions théoriques sans paramètre ajustable.

L'expression de  $\rho(\omega_d)$  est donnée par l'équation 3.9. En remplaçant  $M(t)$  par  $M_0 \sin(\omega_d t)$  dans l'équation 3.37, nous pouvons calculer la variance du travail :

$$\sigma_{W_{\tau_n}}^2 = \langle W_{\tau_n} \rangle \left[ 2 + \frac{E}{\tau_n / \tau_\alpha} + F \frac{e^{-\tau_n / \tau_\alpha}}{\tau_n / \tau_\alpha} \right] \quad (3.48)$$

avec  $E = -\frac{(1 + (\omega_d / \omega_0)^2) \cos(2\beta)}{(\omega_d / \omega_0)^2}$

et  $F = -\frac{1}{(\omega_d / \omega_0)^2} [\sin(\psi\tau_n + \varphi) \cos(2\beta) + (\omega_d / \omega_0)^2 \sin(\psi\tau_n - \varphi) \cos(2\beta) + (\omega_d / \omega_0) \sin(\psi\tau_n) \sin(2\beta)]$ .

Comme  $2\langle W_{\tau_n} \rangle$  n'est pas égal à la variance du travail injecté au système,  $W_{\tau_n}$  ne satisfait pas un Théorème de Fluctuation à tout temps. Nous avons justifié lors de la partie 3.2.1 que la fonction de symétrie est linéaire :

$$\Phi(W_{\tau_n}) = \Sigma_w(\tau_n) W_{\tau_n} = \frac{2\langle W_{\tau_n} \rangle}{\sigma_{W_{\tau_n}}^2} W_{\tau_n}. \quad (3.49)$$

On définit  $\Sigma_W(\tau_n) = (1 - \epsilon(\tau_n))^{-1}$  où  $\epsilon(\tau_n)$  est une fonction décroissante de  $\tau_n$  donnant la correction à temps fini au théorème de fluctuation. Dans le cas du forçage sinusoïdal, l'écart s'écrit :

$$2\epsilon(\tau_n) = \frac{-E}{\tau_n/\tau_\alpha} + \frac{-F}{\tau_n/\tau_\alpha} e^{-\tau_n/\tau_\alpha}. \quad (3.50)$$

Ainsi théoriquement, le travail injecté au système satisfait un théorème de fluctuation stationnaire, c'est-à-dire, qu'il satisfait la relation  $P(W_{\tau_n}) = P(-W_{\tau_n}) \exp(W_{\tau_n})$  dans la limite des temps infinis. D'après la figure 3.4, les distributions obtenues théoriquement sont en très bon accord avec les mesures expérimentales. La correction dépend cependant du type de forçage (par exemple, elle dépend de la fréquence du forçage et de son amplitude). Nous allons généraliser ce résultat à tout  $M(t)$  tel que le système soit dans un état stationnaire et chercher à obtenir une expression générale sur les corrections à temps fini au Théorème de Fluctuation.

### Cas général

Pour le pendule de torsion dans un état stationnaire hors-équilibre, la solution générale de l'équation du mouvement est :

$$\langle \theta(t) \rangle = \int_{-\infty}^t \chi(t-u) M(u) du. \quad (3.51)$$

La valeur moyenne du travail injecté au système s'écrit donc :

$$\langle W(t_i, \tau) \rangle = \frac{1}{k_B T} \int_{t_i}^{t_i+\tau} du \int_{-\infty}^u dv \frac{\partial \chi}{\partial u}(u-v) M(v) M(u). \quad (3.52)$$

En utilisant la même méthode que dans la partie 3.2.2, nous pouvons écrire la variance du système en terme de moyenne :

$$\sigma_{W(t_i, \tau)}^2 = \frac{2}{k_B T} \int_{t_i}^{t_i+\tau} du \int_{t_i}^u M(u) M(v) \frac{\partial \chi}{\partial u}(u-v) dv. \quad (3.53)$$

On utilise ensuite deux formes différentes pour l'expression de la position moyenne dans un cas stationnaire :

$$\langle \theta(t) \rangle = \int_{-\infty}^t \chi(t-u) M(u) du, \quad (3.54)$$

$$= \langle \tilde{\theta}_{t_i}(t) \rangle + \int_{t_i}^t \chi(t-u) M(u) du. \quad (3.55)$$

On en déduit alors une nouvelle forme pour la variance du travail :

$$\sigma_{W(t_i, \tau)}^2 = 2\langle W(t_i, \tau) \rangle - 2\frac{1}{k_B T} \int_{t_i}^{t_i+\tau} du M(u) \frac{d\langle \tilde{\theta} \rangle}{dt}(u), \quad (3.56)$$

$$= 2\langle W(t_i, \tau) \rangle \left( 1 - \frac{\langle W_1(t_i, \tau) \rangle}{\langle W(t_i, \tau) \rangle} \right). \quad (3.57)$$

Nous avons défini  $\langle W_1(t_i, \tau) \rangle$  :

$$\langle W_1(t_i, \tau) \rangle \equiv \frac{1}{k_B T} \int_{t_i}^{t_i+\tau} du M(u) \frac{d\langle \tilde{\theta} \rangle}{dt}(u) \quad (3.58)$$

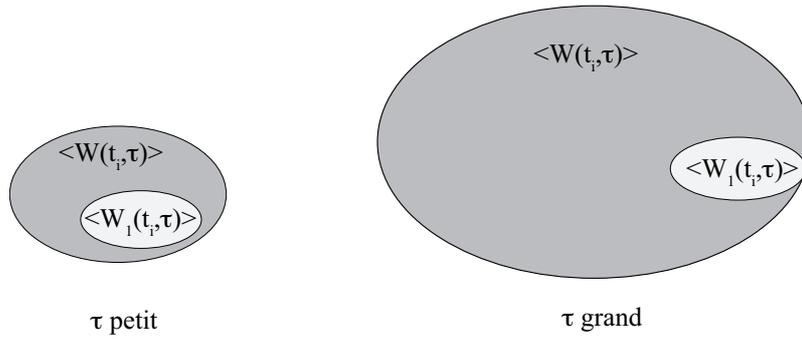


FIG. 3.5 – Illustration physique de l'écart à temps fini au Théorème de Fluctuation : celui-ci représente la part prise par la moyenne du travail  $\langle W_1(t_i, \tau) \rangle$  fourni pour la relaxation des conditions initiales dans le travail moyen total  $\langle W(t_i, \tau) \rangle$ . Nous avons représenté la différence entre temps court et temps long.

Il existe ainsi un écart au Théorème de Fluctuation donné par :

$$\epsilon(\tau) = \frac{\langle W_1(t_i, \tau) \rangle}{\langle W(t_i, \tau) \rangle}. \quad (3.59)$$

La signification physique d'un tel écart est illustrée sur la figure 3.5. Le travail moyen total se décompose en deux parties : la première correspond au travail  $\langle W_1(t_i, \tau) \rangle$  fourni lors de la relaxation des conditions initiales et la seconde correspond au travail nécessaire pour maintenir le système dans l'état stationnaire hors-équilibre. L'écart à temps fini au théorème correspond à la proportion prise par  $\langle W_1(t_i, \tau) \rangle$  dans le travail total  $\langle W(t_i, \tau) \rangle$ . La différence entre la solution stationnaire et la solution transitoire vient du fait qu'à  $t = 0$ , le système est soit dans un état d'équilibre pour lequel la moyenne de  $W_1(t_i, \tau)$  est nulle, soit dans un état stationnaire pour lequel  $\langle W_1(t_i, \tau) \rangle$  est non nul. Lorsque  $\tau$  augmente, les conditions initiales ont de moins en moins d'influence sur la dynamique du système, et de ce fait  $\epsilon(\tau)$  tend vers 0 quand  $\tau$  tend vers l'infini. Nous avons ainsi justifié que lorsque le système est dans un état stationnaire hors-équilibre, le travail injecté au système vérifie un Théorème de Fluctuation Stationnaire.

### 3.3 Fluctuations de la chaleur dissipée

Nous allons dans cette section déterminer l'expression théorique de la distribution de la chaleur dissipée dans le cas des deux exemples de forçage. Nous faisons des hypothèses supplémentaires par rapport à la partie 3.1 de manière à simplifier les calculs. Nous nous intéressons à des temps d'intégration  $\tau$  grands devant le temps de relaxation du système  $\tau_\alpha$ . Les corrections exponentielles  $\exp(-\tau/\tau_\alpha)$  sont ainsi négligeables ; pour le forçage sinusoïdal, cette hypothèse est valable dès que  $\tau$  est égal à trois ou quatre fois la période de forçage ( $2\pi/(\omega_d\tau_\alpha) = 1.64$ ). La position  $\theta$  en  $t_i + \tau$  est ainsi indépendante de  $\theta(t_i)$  et  $\dot{\theta}(t_i)$  ; il en est de même pour la vitesse angulaire en  $t_i + \tau$ . Comme l'équation du mouvement est du deuxième ordre en temps, à un même instant  $t$ ,  $\theta$  et  $\dot{\theta}$  sont indépendants. Pour effectuer le calcul de la distribution de la chaleur, nous utilisons la technique introduite par van Zon et Cohen pour une équation de Langevin du premier ordre [34]. Nous allons déterminer la fonction caractéristique de  $Q_\tau$ , définie comme la transformée de Fourier

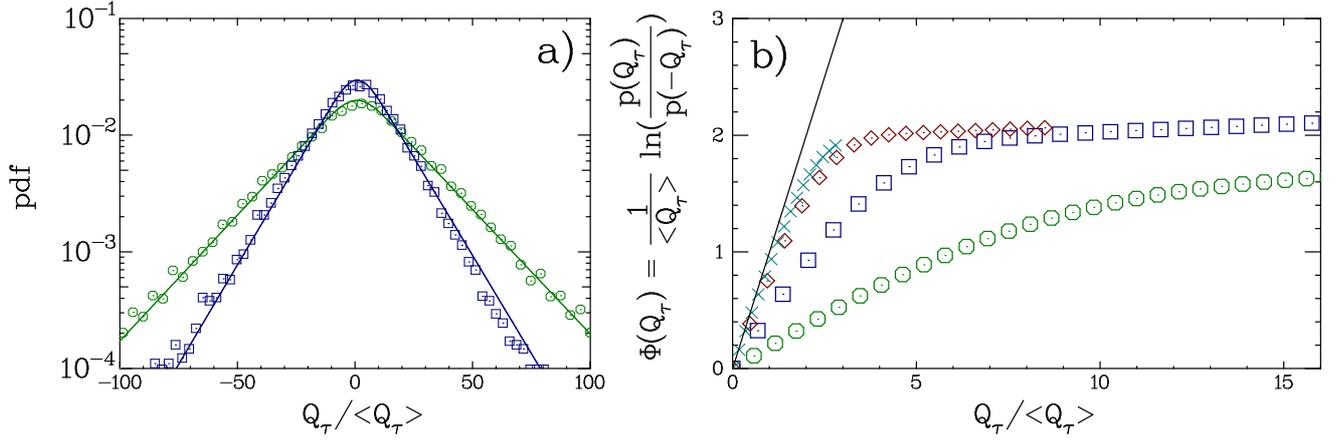


FIG. 3.6 – a) Distributions de la chaleur dissipée pour  $\tau/\tau_\alpha = 4.97$  ( $\circ$ ) et  $\tau/\tau_\alpha = 8.96$  ( $\square$ ). Les lignes continues représentent les distributions théoriques pour les mêmes valeurs de  $\tau/\tau_\alpha$ , obtenues par inversion numérique de l'équation 3.62. b) Fonctions de symétrie obtenues par l'inversion numérique de la fonction caractéristique de la chaleur pour les valeurs de  $\tau/\tau_\alpha$  égales à 5.26 ( $\circ$ ), 52,6 ( $\square$ ), 526 ( $\diamond$ ), 1078 ( $\times$ ). La ligne continue est une droite de pente 1.

de la densité de probabilité :

$$\hat{P}_\tau(s) \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} dq_\tau e^{isq_\tau} p(q_\tau). \quad (3.60)$$

Nous écrivons ensuite la densité de probabilité de la chaleur,  $p(Q_\tau)$ , en utilisant la conservation de l'énergie, c'est-à-dire  $\Delta U_\tau = W_\tau - Q_\tau$  :

$$p(Q_\tau) = \iint d\theta d\dot{\theta} \tilde{P}(\Delta U_\tau - Q_\tau, \theta(t_i + \tau), \theta(t_i), \dot{\theta}(t_i + \tau), \dot{\theta}(t_i)). \quad (3.61)$$

Nous avons introduit la densité de probabilité  $\tilde{P}$  conjointe du travail et de la position et de la vitesse angulaire au début et à la fin de l'intervalle de temps  $\tau$ . Nous avons vu que les distributions de  $\theta$ ,  $\dot{\theta}$  et de  $W_\tau$  sont gaussiennes et nous allons supposer, de manière à vérifier ces observations et à simplifier les calculs, que  $\tilde{P}$  est gaussienne. Le cas général est étudié dans [37]. Nous allons comparer les résultats théoriques aux résultats expérimentaux pour les deux cas étudiés expérimentalement, c'est-à-dire, un forçage linéaire en temps et un forçage sinusoïdal. Les détails des calculs sont reportés dans l'annexe C.

### 3.3.1 Cas du forçage linéaire

La transformée de Fourier de la distribution de la chaleur dissipée peut être calculée exactement (voir annexe C) :

$$\hat{P}_\tau(s) = \frac{\exp \left\{ -2d^2 is \left( \frac{\tau}{\tau_\alpha} + is \left[ \frac{\tau}{\tau_\alpha} + 1 \right] + 2 \frac{-4 \cos(\varphi)^2 + 1 + is(4 \cos(\varphi)^2 + 1)}{1 + s^2} \right) \right\}}{1 + s^2}. \quad (3.62)$$

Nous ne sommes pas parvenus à obtenir une expression analytique permettant d'inverser  $\hat{P}_\tau$  et obtenir ainsi la distribution de  $Q_\tau$ . Cette expression est relativement proche de celle obtenue dans le cas d'une équation de Langevin du premier ordre pour une particule brownienne [34].

Le facteur  $(1 + s^2)^{-1}$  est la fonction caractéristique d'une distribution exponentielle et justifie la forme exponentielle des ailes des distributions observées expérimentalement pour  $Q_\tau$ . Celle-ci est de plus non symétrique autour de la valeur moyenne puisque le moment d'ordre 3 est non nul. Nous avons inversé numériquement cette expression pour la comparer aux résultats expérimentaux, voir figure 3.6a). L'accord est qualitativement bon. Il n'est pas vraiment possible de comparer quantitativement les résultats expérimentaux car l'écart quadratique moyen étant très élevé devant la moyenne de  $Q_\tau$ , l'erreur sur  $\langle Q_\tau \rangle$  est élevée. Pour superposer les distributions théoriques et les distributions expérimentales, nous devons ajuster les moyennes à la même valeur, ce qui n'induit aucune correction du point de vue physique car la valeur théorique de  $\langle Q_\tau \rangle$  est comprise dans les barres d'erreurs expérimentales.

Intéressons-nous maintenant au Théorème de Fluctuation. En termes de fonctions caractéristiques, celui-ci s'écrit :

$$\hat{P}_\tau(s) = \hat{P}_\tau(i - s). \quad (3.63)$$

La chaleur dissipée ne va ainsi pas vérifier une Relation de Fluctuation à tout temps  $\tau$ . Dans l'expression 3.62, seulement deux termes dépendent de  $\tau$ . Ainsi dans la limite des grands  $\tau$ , l'expression se réduit à :

$$\hat{P}_\tau(s) = \frac{1}{1 + s^2} \exp \left\{ -2id^2 \frac{\tau}{\tau_\alpha} s(1 + is) \right\}. \quad (3.64)$$

Cette expression est très similaire à celle obtenue dans le cas du forçage sinusoïdal que nous allons commenter dans la partie suivante 3.3.2. Elle correspond à la convolution entre une distribution gaussienne de plus en plus large lorsque  $\tau$  augmente et une distribution exponentielle indépendante de  $\tau$ . La chaleur dissipée va ainsi satisfaire une Relation de Fluctuation lorsque  $\tau$  tend vers l'infini. Pour vérifier cela numériquement, nous avons tracé sur la figure 3.6b les fonctions de symétrie de la chaleur obtenues par inversion numérique pour différentes valeur de  $\tau$ . Nous observons que pour les valeurs de  $Q_\tau/\langle Q_\tau \rangle$  proches de 0, le comportement de la fonction de symétrie est linéaire. De plus la pente tend vers 1 lorsque  $\tau$  tend vers l'infini. Pour les valeurs extrêmes, la fonction de symétrie a un comportement affine cohérent avec une forme approchée d'ailes exponentielles dissymétriques. On observe aussi que les éléments extrêmes sont peu visibles lorsque  $\tau$  devient grand, justifiant ainsi que dans la limite  $\tau$  infini, la chaleur dissipée satisfait une Relation de Fluctuation. Toutefois cette convergence est très lente puisque le comportement asymptotique n'est pas encore atteint pour des temps d'intégration égaux à 1000 fois le temps de relaxation  $\tau_\alpha$ .

Un paramètre sans dimension est apparu naturellement dans cette expression :

$$d = \sqrt{\frac{1}{Ck_B T} \frac{M_o}{\omega_0 \tau_r}}. \quad (3.65)$$

Ce terme  $d$  représente le rapport suivant :  $\langle \dot{\theta} \rangle / \sqrt{\langle \delta \dot{\theta}^2 \rangle}$ . Ainsi  $d$  compare la valeur moyenne de la vitesse angulaire par rapport à l'amplitude caractéristique des fluctuations d'équilibre de cette même vitesse. Le coefficient  $d$  est d'autant plus grand que le système est déplacé loin de son état d'équilibre et vaut 0 lorsqu'il est à l'équilibre. Nous pouvons ainsi considérer  $d$  comme une mesure de la distance à l'équilibre. Dans notre système  $d$  est positif mais plus petit que 1 : le système est dans ce cas hors-équilibre mais est relativement proche de l'équilibre pour l'expérience décrit au chapitre 2 dans la partie 2.3 ( $d = 0.059$ ).

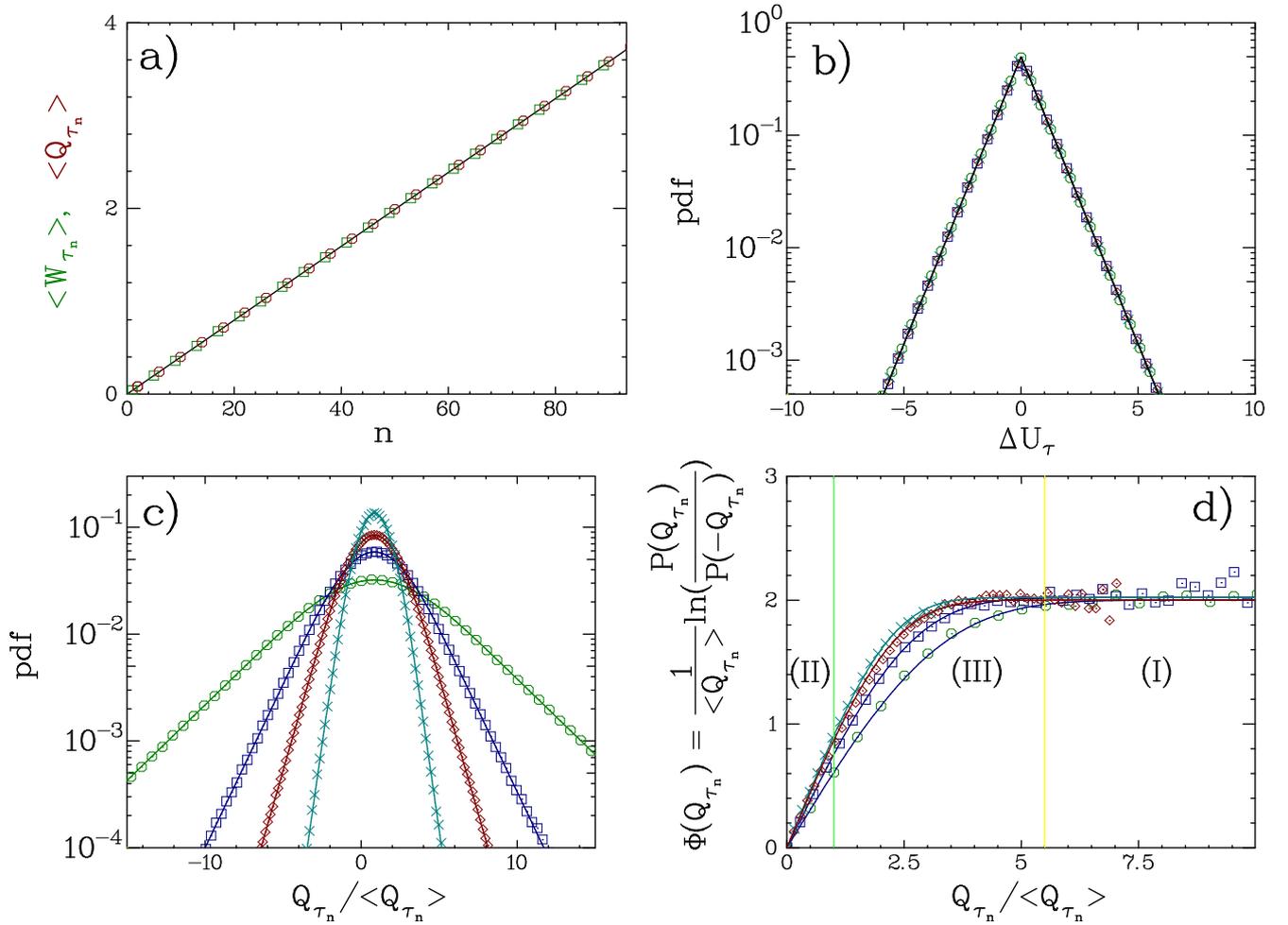


FIG. 3.7 – Forçage sinusoïdal. a) Valeur moyenne de  $W_{\tau_n}$  ( $\circ$ ) and  $Q_{\tau_n}$  ( $\square$ ). Le temps d'intégration  $\tau$  est choisi comme un multiple de la période de forçage  $\tau = 2n\pi/\omega_d$ , avec  $n = 7$  ( $\circ$ ),  $n = 15$  ( $\square$ ),  $n = 25$  ( $\diamond$ ) et  $n = 50$  ( $\times$ ). Les lignes continues représentent les prédictions théoriques sans paramètre ajustable. b) Distributions de  $\Delta U_{\tau_n}$ . c) Distributions de  $Q_{\tau_n}$ . d) Fonctions de symétries  $\Phi(Q_{\tau_n})$ .

### 3.3.2 Cas du forçage sinusoïdal

Comme dans les mesures expérimentales,  $\tau$  est choisi comme un multiple de la période de forçage  $\tau_n = 2\pi n/\omega_d$ . La moyenne de la variation d'énergie interne est nulle et  $\langle W_{\tau_n} \rangle = \langle Q_{\tau_n} \rangle$ . Pour  $\tau$  grand devant le temps de relaxation  $\tau_\alpha$ , la distribution de la variation d'énergie interne  $\Delta U_\tau$  est exponentielle :

$$P(\Delta U_\tau) = \frac{1}{2} \exp(-|\Delta U_\tau|) . \quad (3.66)$$

Cette expression est indépendante de  $\tau$  car  $\Delta U_\tau$  ne dépend que de  $\theta$  et  $\dot{\theta}$  aux temps  $t_i$  et  $t_i + \tau$  qui sont décorrélés. Cette expression est en parfait accord avec les mesures expérimentales comme on peut le voir sur la figure 3.7b). La fonction caractéristique de la chaleur dissipée s'exprime alors comme :

$$\hat{P}_\tau(s) = \frac{1}{1+s^2} \exp\left(i\langle Q_\tau \rangle s - \frac{\sigma_W^2}{2} s^2\right) . \quad (3.67)$$

En conséquence, la fonction caractéristique de la chaleur dissipée est le produit entre la fonction caractéristique d'une distribution exponentielle ( $(1+s^2)^{-1}$ ) et la fonction caractéristique d'une distribution gaussienne ( $\exp(i\langle Q_\tau \rangle s - (\sigma_W^2/2)s^2)$ ). La distribution de  $Q_\tau$  est ainsi simplement la convolution entre une distribution gaussienne et une distribution exponentielle, comme si  $W_\tau$  et  $\Delta U_\tau$  étaient indépendants. La distribution peut alors être calculée exactement :

$$P(Q_\tau) = \frac{1}{4} \exp\left(\frac{\sigma_W^2}{2}\right) \left[ e^{Q_\tau - \langle Q_\tau \rangle} \operatorname{Erfc}\left(\frac{Q_\tau - \langle Q_\tau \rangle + \sigma_W^2}{\sqrt{2\sigma_W^2}}\right) + e^{-(Q_\tau - \langle Q_\tau \rangle)} \operatorname{Erfc}\left(\frac{-Q_\tau + \langle Q_\tau \rangle + \sigma_W^2}{\sqrt{2\sigma_W^2}}\right) \right] , \quad (3.68)$$

où  $\operatorname{Erfc}(x)$  correspond à la fonction d'erreur complémentaire :

$$\operatorname{Erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{+\infty} e^{-z^2} dz . \quad (3.69)$$

Sur la figure 3.7, nous avons superposé aux résultats expérimentaux les distributions analytiques (équation 3.68) en utilisant les valeurs de  $\sigma_W^2$  et  $\langle W_\tau \rangle$  de nos expériences. L'accord est, aux erreurs statistiques près, excellent pour tout les temps  $\tau_n$ . La fonction  $\operatorname{Erfc}(x)$  a des comportements relativement différents suivant que l'argument  $x$  soit positif ou négatif :

- $x > 0$ ,  $\operatorname{Erfc}(x) \sim \frac{e^{-x^2}}{\sqrt{\pi x}}$ ,
- $x < 0$ ,  $\operatorname{Erfc}(x) \sim 1$ .

Nous pouvons ainsi isoler trois différentes régions pour la fonction de symétrie :

- (I)  $Q_\tau > \sigma_W^2 + |\langle Q_\tau \rangle| = 3|\langle Q_\tau \rangle| + \mathcal{O}(1)$ ,  $\Phi(q_\tau) = 2 + \mathcal{O}(1/\tau)$ . Pour les fluctuations dont l'amplitude est supérieure à trois fois la valeur moyenne, la distribution de la chaleur dissipée correspond à une exponentielle de moyenne non-nulle. Ce comportement est dû essentiellement aux fluctuations d'énergie interne.
- (II)  $Q_\tau < \sigma_W^2 - |\langle Q_\tau \rangle| = |\langle Q_\tau \rangle| + \mathcal{O}(1)$ . La fonction de symétrie est alors linéaire telle que  $\Phi(q_\tau) = \Sigma(n)q_\tau + \mathcal{O}(1/\tau)$ . La pente  $\Sigma$  est égale à la pente obtenue pour le travail,  $\Sigma(n) = 2\langle W_n \rangle/\sigma_W^2$ . Dans ce domaine, les fluctuations de la chaleur correspondent aux fluctuations du travail injecté au système et ont une distribution gaussienne.
- (III)  $\sigma_W^2 - \langle Q_\tau \rangle < Q_\tau < \sigma_W^2 + \langle Q_\tau \rangle$ . Cette région intermédiaire connecte les deux régions précédentes par un comportement polynomial du second ordre :  $\Phi(q_\tau) = 2 - (\Sigma(\tau)/4)(q_\tau - (1 + 2/\Sigma(\tau)))^2 + \mathcal{O}(1/\tau)$ .

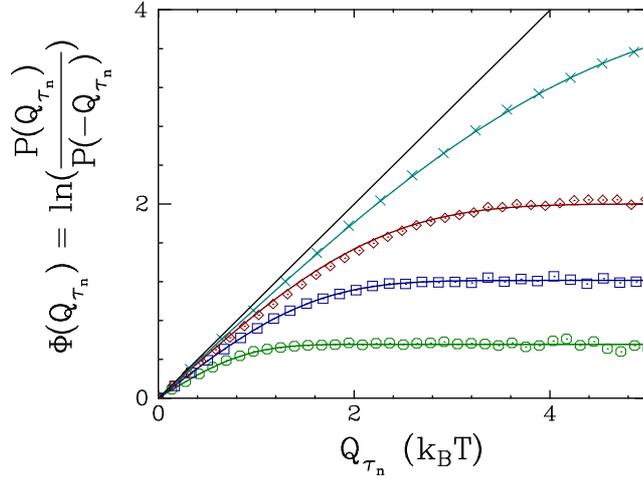


FIG. 3.8 – Fonction de symétrie de la chaleur dissipée non normalisée pour les mêmes temps que sur la figure 3.7 :  $\tau = 2n\pi/\omega_d$ , avec  $n = 7$  ( $\circ$ ),  $n = 15$  ( $\square$ ),  $n = 25$  ( $\diamond$ ) et  $n = 50$  ( $\times$ ). Les lignes continues représentent les prédictions théoriques sans paramètre ajustable. Nous avons tracé de plus une droite de pente 1.

Ces trois domaines sont une excellente description du comportement expérimental observé sur la figure 3.7d).

Regardons maintenant la limite des grands temps d'intégration. Il faut distinguer pour cela deux variables, la chaleur  $Q_\tau$  ou la chaleur normalisée  $q_\tau$ . Leurs comportements asymptotiques sont en effet différents car la seconde quantité est obtenue par division par la valeur moyenne qui dépend linéairement du temps  $\tau$ .

Considérons tout d'abord la chaleur dissipée  $q_\tau$ . Comme la moyenne  $\langle Q_\tau \rangle$  est linéaire en temps, une renormalisation par la moyenne équivaut à une division par  $\tau$ , la moyenne est donc 1. Cette normalisation impose aux valeurs limites entre les régions (I), (II) et (III) d'être au premier ordre indépendantes de  $\tau$  : les limites sont  $1 + \mathcal{O}(1/\tau)$  et  $3 + \mathcal{O}(1/\tau)$ . La fonction de symétrie n'est linéaire que pour les faibles fluctuations, c'est-à-dire tant que  $Q_\tau < \langle Q_\tau \rangle$ . Un théorème de fluctuation stationnaire ne sera ainsi valide que pour  $q_\tau < 1$  et pas pour tout  $q_\tau$ . Nous avons ainsi obtenu une relation de fluctuation décrivant la fonction de symétrie comme une fonction non linéaire de  $q_\tau$ .

Intéressons-nous maintenant à la chaleur  $Q_\tau$ . La forme asymptotique de la distribution de la chaleur  $Q_\tau$  est une gaussienne de variance  $\sigma_W^2$ , où  $\sigma_W^2$  est la variance des fluctuations du travail  $W_\tau$ . Ainsi pour des temps infinis, les distributions de la chaleur et du travail sont confondues. Comme  $W_\tau$  satisfait un théorème de fluctuation stationnaire, il en va de même pour la chaleur dissipée. Cela peut se voir si la fonction de symétrie est tracée non plus pour  $q_\tau$  mais pour  $Q_\tau$  (voir figure 3.8). Sur cette figure, il est clair que la chaleur dissipée tend à satisfaire une Relation de Fluctuation à temps infini, car le comportement de la fonction de symétrie tend vers une droite de pente 1. D'un point de vue mathématique, ce comportement résulte d'un problème de limites : la limite  $Q_\tau$  grand et la limite  $\tau$  grand. Ces deux limites ne vont pas commuter. Dans le cas de la chaleur  $Q_\tau$ , on s'intéresse tout d'abord à un temps d'intégration grand avant de regarder les événements extrêmes ; c'est l'inverse lorsque nous regardons pour la chaleur normalisée  $Q_\tau/\langle Q_\tau \rangle$ . Si on regarde maintenant d'un point de vue numérique ou expérimental, la probabilité d'observer des événements grands devant la moyenne décroît lorsque  $\tau$  augmente. Ceux-ci deviennent de plus en plus rares et seront invisible sur le temps de l'expérience lorsque celui-ci n'est pas suffisant pour

observer ces grandes déviations.

Comme nous l'avons observé pour le forçage linéaire, un nombre sans dimension apparaît naturellement :

$$d = \sqrt{\frac{1}{Ck_B T} \frac{M_o \omega_d}{\omega_0 \rho(\omega_d)}}. \quad (3.70)$$

Ici aussi,  $d$  représente le rapport entre l'amplitude de la moyenne de la vitesse angulaire et l'intensité des fluctuations (écart quadratique moyen). Nous le considérons encore comme une mesure de la distance à l'équilibre. Dans notre dispositif,  $d$  est inférieur à 1 mais non nul, nous sommes donc proches de l'équilibre thermodynamique ( $d = 0.18$ ).

## 3.4 Entropie totale

Après avoir étudié le travail fourni au système et la chaleur dissipée par ce système, nous allons nous intéresser aux fluctuations d'entropie totale dans le cas d'un régime stationnaire. Nous allons dans un premier temps considérer un état stationnaire particulier : un état d'équilibre. Puis nous étudierons le cas d'un forçage sinusoïdal entraînant une situation stationnaire hors-équilibre.

### 3.4.1 Cas de l'équilibre

La production d'entropie totale sur un temps  $\tau$  est la somme de la variation d'entropie du milieu,  $\Delta s_{m,\tau} = Q_\tau/T$  et de la variation d'entropie de trajectoire  $\Delta s_\tau$  définie comme :

$$\Delta s_\tau = -k_B \ln \left( \frac{p(\theta(t+\tau), \dot{\theta}(t+\tau), \lambda)}{p(\theta(t), \dot{\theta}(t), \lambda)} \right). \quad (3.71)$$

Nous avons utilisé pour simplifier l'expression, que  $\theta$  et  $\dot{\theta}$  à un même temps  $t$  sont indépendants (voir partie 2.1.6). Si le système est dans un état d'équilibre défini par un forçage externe constant, la distribution de probabilité jointe  $p$  se simplifie :

$$p(\theta, \dot{\theta}, \lambda) \propto \exp \left( -\frac{1}{2} C (\theta - \langle \theta \rangle)^2 \right) \exp \left( -\frac{1}{2} I_{\text{eff}} \dot{\theta}^2 \right). \quad (3.72)$$

La moyenne de la position angulaire est égale à  $M_0/C$ . La chaleur dissipée dans un état d'équilibre est nulle en moyenne, mais les fluctuations ne le sont pas. Le travail fourni au système est :

$$W_\tau^{\text{eq}} = \int_{t_i}^{t_i+\tau} M(t') \dot{\theta}(t') dt' \quad (3.73)$$

$$= M_0 (\theta(t_i + \tau) - \theta(t_i)). \quad (3.74)$$

La chaleur dissipée par le système est la différence entre la variation d'énergie libre entre  $t_i$  et  $t_i + \tau$  et le travail fourni au système :

$$Q_\tau^{\text{eq}} = \frac{1}{2} C (\theta(t_i + \tau)^2 - \theta(t_i)^2) + \frac{1}{2} I_{\text{eff}} (\dot{\theta}(t_i + \tau)^2 - \dot{\theta}(t_i)^2) - C \langle \theta \rangle (\theta(t_i + \tau) - \theta(t_i)) \quad (3.75)$$

$$= \frac{1}{2} C (\delta\theta(t_i + \tau)^2 - \delta\theta(t_i)^2) + \frac{1}{2} I_{\text{eff}} (\dot{\theta}(t_i + \tau)^2 - \dot{\theta}(t_i)^2), \quad (3.76)$$

$$= T \Delta s_\tau. \quad (3.77)$$

Par ce calcul simple, nous montrons que l'entropie de trajectoire lorsque le système est à l'équilibre est égale aux fluctuations de variations d'énergie interne dans le système. Comme il n'y a pas d'énergie injectée, cela représente la chaleur échangée par le système avec le thermostat lorsque celui-ci est à l'équilibre divisée par la température, c'est-à-dire  $\Delta s_\tau = \Delta s_{m,\tau}$ . La production d'entropie totale est donc strictement égale à 0 pour tout temps. Cette propriété est une caractéristique d'un état d'équilibre.

### 3.4.2 Forçage sinusoïdal

Nous en venons maintenant aux fluctuations de l'entropie totale lorsque le pendule est porté hors-équilibre. Comme pour un même temps  $t$ , la position angulaire et la vitesse angulaire sont indépendantes, la densité de probabilité conjointe peut s'écrire comme un produit :

$$\Delta s_{\tau_n} = -k_B \ln \left( \frac{p(\theta(t_i + \tau_n), t_i \omega_d) p(\dot{\theta}(t_i + \tau_n), t_i \omega_d)}{p(\theta(t_i + \tau_n), t_i \omega_d) p(\dot{\theta}(t_i + \tau_n), t_i \omega_d)} \right). \quad (3.78)$$

Comme nous l'avons déjà expliqué dans la section 2.4.3, pour obtenir la valeur correcte de l'entropie totale, il faut tout d'abord calculer les distributions de la position angulaire et de la vitesse angulaire pour chaque phase initiale  $t_i \omega_d$ . Ensuite nous calculons l'entropie de trajectoire. Comme les fluctuations de  $\theta$  et de  $\dot{\theta}$  sont indépendantes de  $t_i \omega_d$ , ces distributions correspondent à celles des fluctuations d'équilibre autour de la trajectoire moyenne définie par  $\langle \theta(t) \rangle$  et  $\langle \dot{\theta}(t) \rangle$ . Ainsi, les distributions s'écrivent :

$$p(\theta, t_i \omega_d) \propto \exp(-C \delta \theta^2 / 2k_B T), \quad (3.79)$$

$$p(\dot{\theta}, t_i \omega_d) \propto \exp(-I_{\text{eff}} \delta \dot{\theta}^2 / 2k_B T). \quad (3.80)$$

La variation d'entropie de trajectoire s'écrit alors :

$$T \Delta s_{\tau_n} = \frac{1}{2} C (\delta \theta(t_i + \tau_n)^2 - \delta \theta(t_i)^2) + \frac{1}{2} I_{\text{eff}} (\delta \dot{\theta}(t_i + \tau_n)^2 - \delta \dot{\theta}(t_i)^2). \quad (3.81)$$

Nous retrouvons ici le même résultat que celui obtenu pour la valeur de l'entropie de trajectoire lorsque le système est à l'équilibre. Porter le système hors-équilibre ne modifie ainsi pas ce terme qui s'interprète comme la partie de l'entropie représentant les échanges de chaleur entre le système et le thermostat lorsque le système est à l'équilibre, c'est-à-dire  $T \Delta s_{\tau_n} = Q_{\tau_n}^{\text{eq}}$ . L'entropie totale est alors la différence entre la chaleur dissipée hors-équilibre et à l'équilibre et s'écrit comme :

$$\begin{aligned} T \Delta s_{\text{tot}, \tau_n} &= Q_{\tau_n} + \frac{1}{2} C (\delta \theta(t_i + \tau_n)^2 - \delta \theta(t_i)^2) + \frac{1}{2} I_{\text{eff}} (\delta \dot{\theta}(t_i + \tau_n)^2 - \delta \dot{\theta}(t_i)^2), \\ T \Delta s_{\text{tot}, \tau_n} &= W_{\tau_n} - \Delta U_{\tau_n} + \frac{1}{2} C (\delta \theta(t_i + \tau_n)^2 - \delta \theta(t_i)^2) + \frac{1}{2} I_{\text{eff}} (\delta \dot{\theta}(t_i + \tau_n)^2 - \delta \dot{\theta}(t_i)^2), \\ T \Delta s_{\text{tot}, \tau_n} &= W_{\tau_n} - C \langle \theta(t_i) \rangle (\delta \theta(t_i + \tau_n) - \delta \theta(t_i)) - I_{\text{eff}} \langle \dot{\theta}(t_i) \rangle (\delta \dot{\theta}(t_i + \tau_n) - \delta \dot{\theta}(t_i)). \end{aligned} \quad (3.82)$$

Nous observons expérimentalement que les distributions de l'entropie totale sont gaussiennes et ainsi entièrement caractérisées par leurs valeurs moyennes et leurs variances. Nous trouvons que la moyenne  $\langle T \Delta s_{\text{tot}, \tau_n} \rangle$  est égale au travail moyen injecté dans le système. En utilisant la conservation de l'énergie et l'équation du mouvement, la chaleur dissipée est égale à la différence entre la dissipation visqueuse et le travail du bain thermique :

$$T \Delta s_{m, \tau_n} = Q_{\tau_n} = \int_{t_i}^{t_i + \tau_n} \nu \dot{\theta}(t')^2 dt' - \int_{t_i}^{t_i + \tau_n} \dot{\theta}(t') \eta(t') dt'. \quad (3.83)$$

Cette expression est valable que le système soit dans un état d'équilibre ou dans un état hors-équilibre; la seule différence réside dans le fait que lorsqu'un forçage externe est exercé,  $\langle \theta(t) \rangle \neq 0$  et  $\langle \dot{\theta}(t) \rangle \neq 0$ . Comme l'entropie totale correspond à la différence entre la chaleur dissipée hors-équilibre et la chaleur dissipée à l'équilibre, nous obtenons que :

$$T\Delta s_{\text{tot},\tau_n} = \nu \int_{t_i}^{t_i+\tau_n} \langle \dot{\theta}(t') \rangle^2 dt' + \nu \int_{t_i}^{t_i+\tau_n} \langle \dot{\theta}(t') \rangle \delta \dot{\theta}(t') dt' - \int_{t_i}^{t_i+\tau_n} \langle \dot{\theta}(t') \rangle \eta(t') dt'. \quad (3.84)$$

La valeur moyenne de l'entropie totale est  $\nu \int_{t_i}^{t_i+\tau_n} \langle \dot{\theta}(t') \rangle^2 dt'$  et sa variance égale à :

$$\begin{aligned} \langle \sigma_{\Delta s_{\text{tot},\tau_n}}^2 \rangle &= 2k_B \langle \Delta s_{\text{tot},\tau_n} \rangle + B/T^2 \\ \text{avec } B &= 4\nu \int \int dudv \langle \dot{\theta}(u) \rangle \langle \dot{\theta}(v) \rangle \psi(u, v) \\ \text{et } \psi(u, v) &= \nu \langle \delta \dot{\theta}(u) \delta \dot{\theta}(v) \rangle - \langle \delta \dot{\theta}(u) \eta(v) \rangle. \end{aligned} \quad (3.85)$$

Le premier terme dans la fonction  $\psi$  est la fonction d'autocorrélation de la vitesse angulaire. Cette fonction est symétrique autour de  $u = v$ . Le second terme est la fonction de corrélation de la vitesse angulaire avec le bruit thermique. D'après le principe de causalité, ce terme est nul si  $u < v$ . Par le changement de variables  $r = (u + v)/2$  et  $s = u - v$ , l'équation (3.85) se réécrit :

$$B = \int_{t_i}^{t_i+\tau_n} dr \int_0^{\tau_n} ds \langle \dot{\theta}(r + s/2) \rangle \langle \dot{\theta}(r - s/2) \rangle \tilde{\psi}(r, s) \quad (3.86)$$

$$\text{avec } \tilde{\psi}(r, s) = 2\nu \langle \delta \dot{\theta}(s) \delta \dot{\theta}(0) \rangle - \langle \delta \dot{\theta}(s) \eta(0) \rangle. \quad (3.87)$$

Nous pouvons aisément montrer que la fonction de corrélation  $\langle \delta \dot{\theta}(s) \eta(0) \rangle$  est égale à deux fois la fonction d'autocorrélation  $\langle \delta \dot{\theta}(s) \delta \dot{\theta}(0) \rangle$ , ce qui induit que  $\tilde{\psi} = 0$ . Ainsi la variance de l'entropie totale est égale à  $2k_B \langle \Delta s_{\text{tot},\tau_n} \rangle$ . La relation de fluctuation est alors  $\Phi(\Delta s_{\text{tot},n}) = 1/k_B \Delta s_{\text{tot},n}$  pour tout temps  $\tau$ , pour toute amplitude  $\Delta s_{\text{tot},n}$  et pour tout forçage stationnaire. L'entropie totale satisfait donc un Théorème de Fluctuation Détaillée.

L'entropie totale représente l'entropie additionnelle due à la présence d'un forçage externe : c'est l'entropie créée pour maintenir le système dans un état stationnaire hors-équilibre. Comme nous l'avons introduit dans la partie expérimentale 2.4.3, nous caractérisons la distance à l'équilibre par un paramètre sans dimension  $d$ . Celui-ci est déterminé comme le rapport entre la moyenne de l'entropie totale pour  $\tau = \tau_\alpha$  (temps de relaxation) et la variance  $\sigma_{\text{eq}}^2$  des fluctuations d'entropie du milieu lorsque le système est à l'équilibre caractérise la distance de l'équilibre  $d$  :

$$d^2 = \frac{\langle \Delta s_{\text{tot},\tau_\alpha} \rangle}{\sigma_{\text{eq}}} = \sqrt{\frac{3n_d}{8}} \frac{\sigma_{\Delta s_{\text{tot},\tau_\alpha}}^2}{\sigma_{\text{eq}}^2}, \quad (3.88)$$

où  $n_d$  est le nombre de degrés de liberté<sup>a</sup>. Dans le cas du forçage sinusoïdal, la valeur moyenne de la production d'entropie totale pour  $\tau = \tau_\alpha$  est égale à  $\frac{M_0^2}{TC} \left( \frac{\omega/\omega_0}{\rho(\omega)} \right)$ . Le paramètre sans dimension est alors égale à :

$$d^2 = \frac{1}{3} \frac{M_0^2}{k_B TC} \left( \frac{\omega/\omega_0}{\rho(\omega)} \right). \quad (3.89)$$

<sup>a</sup>Comme dans la partie 2.4.3, la deuxième égalité est obtenue en considérant le caractère gaussien de la production d'entropie totale observée expérimentalement, c'est-à-dire  $\sigma_{\Delta s_{\text{tot},\tau}}^2 = 2k_B \langle \Delta s_{\text{tot},\tau} \rangle$  et la valeur de la variance des fluctuations d'entropie totale d'équilibre en terme de  $k_B$ , c'est-à-dire  $\sigma_{\text{eq}}^2 = 3/2n_d k_B^2$

Cette valeur est proportionnelle à celle obtenue par des considérations différentes (voir partie 3.3). L'équation (3.88) indique ainsi que si le système est loin de l'équilibre,  $\sigma_{\text{eq}}$  devient négligeable. Ainsi les fluctuations d'entropie totale deviennent égales aux fluctuations d'entropie du système durant un temps  $\tau$ . En résumé, les distributions de la chaleur dissipée loin de l'équilibre seront gaussiennes.

### 3.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons utilisé des observations expérimentales suggérant et validant les hypothèses de base d'un modèle décrivant la dynamique et la statistique de la position angulaire  $\theta$  et de la vitesse angulaire  $\dot{\theta}$  du pendule de torsion. Nous avons montré, à partir de ce modèle, que les distributions de probabilité du travail  $W_\tau$  injecté au système sont nécessairement gaussiennes. Cela nous permet de justifier que si le système est dans un état transitoire,  $W_\tau$  satisfait une Relation de Fluctuation à tout temps et pour toute amplitude des fluctuations de  $W_\tau$ . Dans le cas stationnaire, la Relation de Fluctuation n'est satisfaite qu'à temps infini. De plus, les corrections à temps fini calculées dans le cadre de ce modèle concordent parfaitement aux résultats expérimentaux. Nous interprétons ces corrections à temps fini comme la part du travail utilisé pour maintenir le système dans un état stationnaire hors-équilibre.

Nous nous sommes intéressés dans un deuxième temps à la chaleur dissipée par le système. À l'aide d'hypothèses supplémentaires, nous calculons les transformées de Fourier des densité de probabilité de la chaleur dissipée. Nous obtenons ainsi l'expression analytique de la chaleur dissipée, retrouvant quantitativement avec un très bon accord le comportement expérimental.

Nous avons enfin utilisé ce modèle pour étudier l'entropie totale dans un état stationnaire hors-équilibre. Dans un premier temps, nous justifions que l'entropie de trajectoire désigne physiquement l'entropie échangée avec le thermostat si le système est à l'équilibre. Lorsqu'un forçage est exercé, l'entropie totale désigne alors l'entropie nécessairement créée pour maintenir le système dans un état stationnaire hors-équilibre. À partir de l'observation expérimentale que les distributions d'entropie totale sont gaussiennes, nous justifions que cette quantité vérifie un état stationnaire à tout temps et pour toute amplitude des fluctuations d'entropie totale.

# Conclusions et perspectives

Dans cette première partie de ma thèse, nous nous sommes intéressés aux fluctuations d'un pendule de torsion à la fois d'un point de vue expérimental et théorique. Ce système, très bien modélisé par une équation de Langevin lorsqu'il est à l'équilibre, est porté hors-équilibre suivant deux processus. Dans une première approche, nous étudions des évolutions transitoires, quand le système quitte son état d'équilibre. Dans ce cas, les théorèmes de Fluctuation donnent des renseignements sur l'énergie (ou travail)  $W_\tau$  injectée dans le système qui satisfait une Relation de Fluctuation à tout temps. Sur la branche linéaire (le cas de notre expérience), les distributions de  $W_\tau$  sont gaussiennes, et ces relations offrent une méthode pour déterminer la valeur moyenne d'un signal. En effet, de très nombreuses mesures en physique ont des filtres passe-haut (ou passe-bande) ou des offsets qui modifient la valeur moyenne du signal mais pas ses fluctuations : ainsi, si le système vérifie un théorème de Fluctuation, la moyenne de l'énergie injectée est donnée par la variance de ses fluctuations ( $\langle W_\tau \rangle = \sigma_{W_\tau}^2/2$ ). La chaleur dissipée satisfait une Relation de Fluctuation dans la limite des temps infinis, toutefois la Relation de Fluctuation justifie quelle part des fluctuations est due au travail injecté et quelle part est due à la variation d'énergie interne.

Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés à un état stationnaire hors équilibre. Notre étude montre que le travail injecté au système satisfait une Relation de Fluctuation dans la limite des temps infinis. L'écart aux temps finis avec le théorème quantifie alors quelle part du travail moyen injecté est nécessaire pour maintenir le système dans un état stationnaire hors-équilibre. La chaleur dissipée satisfait une Relation de Fluctuation dans la limite des temps infinis et les interprétations que l'on peut donner sont identiques à celles obtenues dans le cas transitoire. Toutefois, nous avons pu aller un peu plus loin en établissant une forme analytique de la densité de probabilité.

Nous nous sommes pour finir intéressés à la production d'entropie totale dans le cas stationnaire, qui représente la différence entre l'entropie échangée avec le thermostat et l'entropie de trajectoire. Cette dernière quantité représente les échanges entropiques avec le thermostat si le système est à l'équilibre. L'entropie totale est intéressante d'un point de vue expérimental et numérique car elle satisfait une Relation de Fluctuation à tout temps et quel que soit l'amplitude de ses fluctuations. Ces Relations apportent ainsi un renseignement important : elles quantifient l'entropie totale, entropie nécessairement créée pour maintenir le système dans un état stationnaire hors-équilibre.

Cette interprétation de l'entropie totale nous incite à définir une grandeur sans dimension  $d$  comme le rapport entre la production d'entropie totale hors équilibre divisé et la part d'entropie échangée avec le thermostat à l'équilibre. Cette valeur numérique permet alors de caractériser l'écart à l'état d'équilibre, c'est-à-dire que  $d$  est nulle à l'équilibre et est d'autant plus grand que le système est loin de l'équilibre thermodynamique.

Il serait intéressant maintenant d'étendre ces résultats obtenus sur la branche linéaire à des états plus éloignés de l'équilibre : obtient-on un paramètre sans dimension identique  $d$  et sa valeur peut-elle croître indéfiniment par exemple ? Pour finir, étudier le domaine non linéaire serait utile

dans le but de caractériser des systèmes plus complexes : turbulence, granulaire, etc.

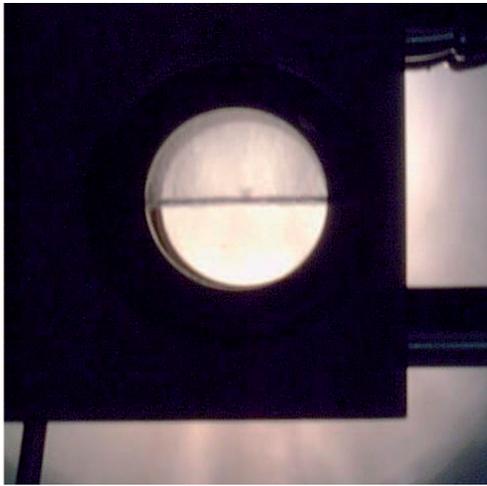
## Deuxième partie

### Fluctuations au point critique

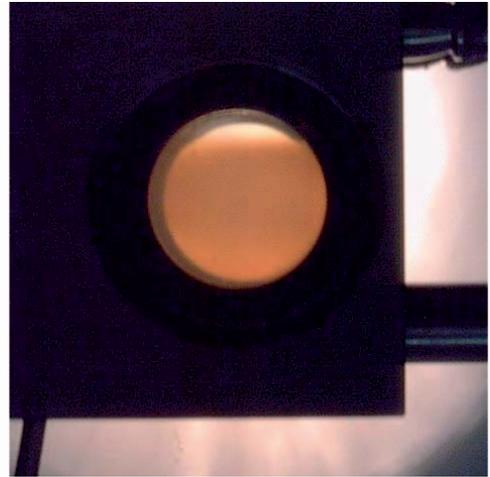


# Chapitre 4

## Grandeurs globales au voisinage d'un point critique



$T < T_c$



$T = T_c$

FIG. 4.1 – *Expérience d'opalescence critique dans une cellule de SF6. Lorsque  $T$  est inférieur à la température critique, il y a coexistence des phases liquide et vapeur. Pour  $T = T_c$ , aucun ménisque n'est visible, les fluctuations de densité entraînent alors une forte diffusion de la lumière donnant l'aspect laiteux.*

Nous nous intéressons dans cette deuxième partie de thèse à un phénomène critique lié à une transition de phase du deuxième ordre. C'est une situation physique particulière pour laquelle les fluctuations sont visibles même à grande échelle : le phénomène d'opalescence critique en est un très bon exemple (figure 4.1). Les fluctuations sont alors de grande amplitude et ont donc une part prépondérante dans le comportement du système. Une transition de phase est pilotée par un paramètre de contrôle et l'état du système est caractérisé par un paramètre d'ordre, celui-ci passant d'une valeur nulle pour la première phase à une valeur non nulle pour la seconde phase. Pour être plus précis, ce terme représente une moyenne d'une grandeur caractéristique du changement de la structure interne du système et correspond à une grandeur globale. Nous allons tout d'abord expliquer l'intérêt de la notion de grandeur globale en physique.

Nous étudierons ensuite la transition de Fréedericksz dans les cristaux liquides. Dans la seconde partie de ce chapitre, nous justifierons que cette transition, pilotée par la tension, est une bifurcation supercritique, dont les propriétés sont équivalentes à une transition de phase du second ordre. Nous exposerons ainsi la théorie de champ moyen permettant de définir les notions de temps de relaxation et de longueur de corrélation. Ces deux quantités divergent lorsque le paramètre de contrôle se rapproche du seuil, comme dans tout phénomène critique.

Nous avons ensuite étudié deux phénomènes. Le premier est celui de la statistique des fluctuations près d'un point critique, dans la zone du paramètre de contrôle où les effets de taille finie prennent une grande importance. Nous introduirons les travaux théoriques existants à ce jour dans la partie 4.1. Nous détaillerons lors du chapitre 5 les résultats expérimentaux sur ce sujet. Pour finir, nous avons débuté une étude sur la relaxation du paramètre d'ordre au point critique. Lors de cette relaxation lente, nous souhaitons réaliser des mesures d'écart au Théorème de Fluctuation-Dissipation. Les résultats préliminaires sont reportés dans le chapitre 6.

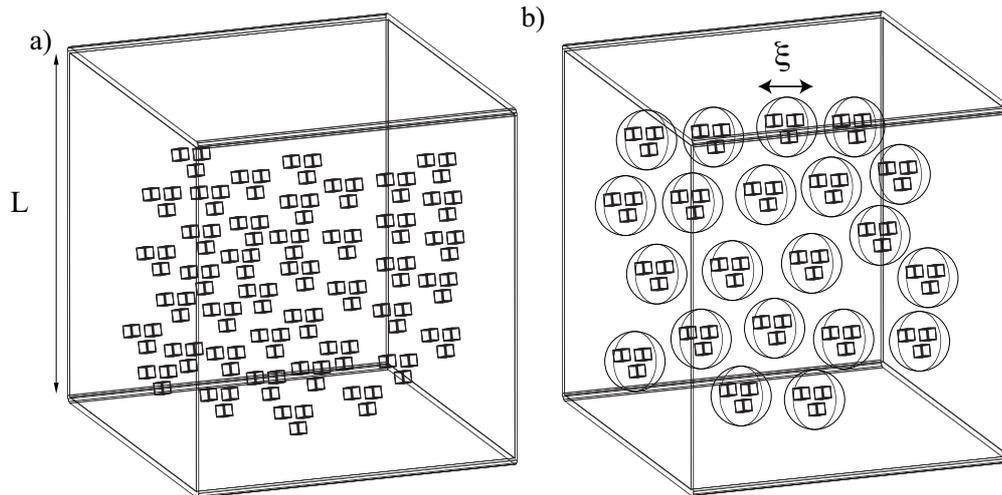


FIG. 4.2 – a) Mesure d’une grandeur globale  $Y$  sur un volume  $V = L^3$  formée de  $N$  blocs microscopiques  $X_i$ . b) Si les blocs  $X_i$  sont corrélés sur une distance  $\xi$ , il est possible de les regrouper en  $N'$  sphères de rayon  $\xi$  indépendantes.

## 4.1 Fluctuations de grandeurs globales fortement corrélées

Commençons tout d’abord par revenir sur la définition de grandeurs globales. Nous présentons ensuite un exemple de distribution de probabilité d’une grandeur globale dans des systèmes fortement corrélés.

### 4.1.1 Grandeurs globales

En physique, un grand nombre de mesures expérimentales sont effectuées sur des quantités macroscopiques comme par exemple la puissance injectée ou dissipée par un système. Ces grandeurs sont appelées globales car elles correspondent à une somme ou une intégrale de grandeurs microscopiques généralement fluctuantes et inaccessibles à l’expérimentateur. Les grandeurs globales vont *a priori* également fluctuer. Une question importante est alors de prédire la forme de la distribution de probabilité de la grandeur globale à partir d’hypothèses sur les éléments microscopiques de base.

Pour illustrer notre propos, nous allons nous intéresser à l’exemple schématisé sur la figure 4.2. La mesure d’une grandeur globale  $Y$  est réalisée sur une boîte de taille  $L^3$  et définie comme la moyenne de  $N$  grandeurs microscopiques de base notés  $X_i$  :

$$Y = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N X_i.$$

Nous supposons tout d’abord que les éléments  $X_i$  sont indépendants les uns des autres, de moyenne finie  $m = \langle X_i \rangle$  et de variance finie  $\sigma^2 = \langle (X_i - \langle X_i \rangle)^2 \rangle$ . Le théorème de la limite centrale nous indique alors [75] que la densité de probabilité de  $Y$  sera, pour  $N$  grand, proche d’une distribution gaussienne de moyenne  $m$  et de variance  $\sigma^2/N$  :

$$P(Y) \underset{N \text{ grand}}{\approx} \frac{1}{\sqrt{2\pi(\sigma^2/N)}} \exp\left(-\frac{Y^2}{2(\sigma^2/N)}\right). \quad (4.1)$$

Les applications du théorème de la limite centrale en physique sont nombreuses et justifient qu'un grand nombre de grandeurs globales aient soit une distribution gaussienne, soit un comportement totalement prédictible. Toutefois les hypothèses de ce théorème ne sont pas toujours vérifiées.

En physique, les  $N$  grandeurs microscopiques  $X_i$  sont de manière générale corrélées spatialement sur une longueur  $\xi$ , que l'on supposera finie. Ainsi pour une distance  $r$  entre  $X_i$  et  $X_j$  supérieure à  $\xi$ ,  $X_i$  et  $X_j$  sont décorréliées. Nous définissons alors  $X'_i$  comme la moyenne sur une sphère de rayon  $\xi$  (voir figure 4.2) :

$$X'_i = \int_{V=4/3\pi\xi^3} dV X_i. \quad (4.2)$$

On définit ainsi  $N' = (L/\xi)^3$  blocs totalement indépendants. Si  $L$  est grand devant la longueur de corrélation ( $L/\xi \gg 1$ ), alors le théorème limite centrale indique que la grandeur globale  $Y$  tend vers une variable gaussienne car on peut décomposer  $Y$  en  $N'$  blocs indépendants :

$$Y = \frac{1}{N'} \sum_{i=1}^{N'} X'_i. \quad (4.3)$$

En revanche si la longueur de corrélation devient de l'ordre de grandeur de la taille du système, la distribution de  $Y$  n'aura pas convergé vers le comportement limite attendu et des écarts avec une loi gaussienne sont attendus. C'est sur ce thème que nous allons travailler en nous intéressant à des grandeurs globales dans des systèmes fortement corrélés, comme par exemple les phénomènes critiques.

### 4.1.2 Distribution Gumbel généralisée (GG)

#### Observations

Cette étude s'inscrit dans une thématique développée depuis la fin des années 1990 sur les fluctuations de grandeurs globales. Ce sujet a résulté de la réunion de deux communautés bien différentes liant de manière surprenante d'un côté des travaux expérimentaux sur la puissance injectée en turbulence confinée et de l'autre les fluctuations d'aimantation pour un modèle XY à deux dimensions. L'observation que les fluctuations de ces deux quantités se distribuent de manière très similaire fut faite par S. Bramwell, P. Holdsworth et J.-F. Pinton à l'ENS Lyon [76] ; ces distributions possèdent de plus un caractère d'universalité relativement étonnant. L'intérêt des distributions observées est leur caractère non gaussien : ces distributions sont asymétriques comme on peut le voir sur la figure 4.3 extraite de la référence [76]. La probabilité d'observer des événements négatifs est bien supérieure au cas où la distribution serait gaussienne ; les événements extrêmes négatifs semblent de plus se distribuer suivant une loi exponentielle. Au contraire, la probabilité d'observer des événements positifs est bien plus faible que dans le cas gaussien.

Il a été observé que ce type de distribution apparaissait dans un grand nombre de systèmes où les effets de taille finie sont importants [77, 78, 79, 80]. Un exemple important de fluctuations non gaussiennes est la magnétisation dans le modèle XY qui présente une transition de Kosterlitz-Thouless en fonction de la température. Lorsque le paramètre de contrôle est proche de sa valeur critique, la longueur de corrélation  $\xi$  diverge et lorsque  $\xi$  devient de l'ordre de la taille du système, la distribution des fluctuations de magnétisation prend la forme observée sur la figure 4.3 à la place d'une forme gaussienne [81]. Cette distribution se retrouve dans un grand nombre d'exemples :

- magnétisation dans le modèle d'Ising près de la température critique [82] ;
- hauteur d'eau du Danube [83] ;

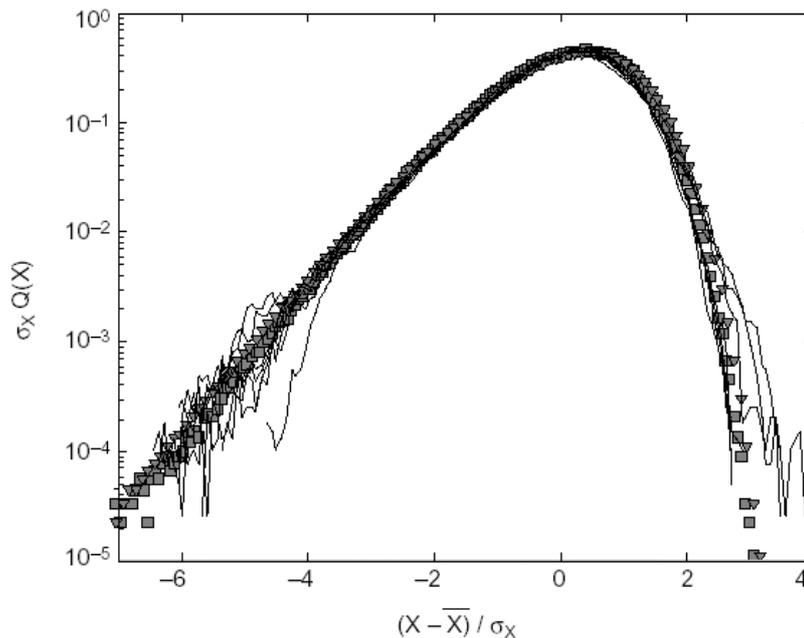


FIG. 4.3 – *Superposition des distributions obtenues en turbulence et pour le modèle XY. En trait plein sont représentées les fluctuations de la puissance injectée dans un fluide turbulent confiné dans la géométrie de Von Karman pour différents nombres de Reynolds. Les symboles désignent les fluctuations d’aimantation pour le modèle XY pour différentes tailles d’échantillon. Figure tirée de la référence [76].*

- modèle de gaz granulaires [84] ;
- réseau de résistances [85] ;
- puissance injectée en électroconvection dans les cristaux liquides [86] ;

Les exemples proposés sont à la fois expérimentaux et théoriques. Si cette propriété a été observée pour les fluctuations d’aimantation dans le modèle XY, il n’existe aucune vérification expérimentale de la distribution du paramètre d’ordre au seuil d’un phénomène critique.

## Modèle

En parallèle de cette série d’observations sur des systèmes très différents les uns des autres, une approximation de la forme générale de ce type de distribution de probabilité a été proposée [76, 81, 87, 77, 88, 89]. La distribution d’une grandeur globale  $\zeta$  vérifie alors sous certaines conditions [89] :

$$P_a(\zeta) = K_a \exp \left\{ -a \left[ b_a (\zeta - s_a) - \exp(-b_a (\zeta - s_a)) \right] \right\} . \quad (4.4)$$

L’unique paramètre libre est  $a$  car  $K_a$  est fixé par la normalisation de la distribution et  $b_a$  et  $s_a$  sont fixés par la moyenne  $\langle \zeta \rangle$  et la variance  $\sigma_\zeta^2$  de  $\zeta$  :

$$b_a = \frac{1}{\sigma_\zeta} \sqrt{\frac{d^2 \ln \Gamma(a)}{da^2}} , \quad (4.5)$$

$$s_a = \langle \zeta \rangle + \frac{1}{b_a} \left( \ln a - \frac{d \ln \Gamma(a)}{da} \right) \quad (4.6)$$

$$\text{et } K_a = \frac{a^a b_a}{\Gamma(a)} , \quad (4.7)$$

où  $\Gamma(a)$  est la fonction Gamma :

$$\Gamma(a) = \int_0^{\infty} t^{a-1} e^{-t} dt. \quad (4.8)$$

$P_a$  est la distribution Gumbel Généralisée (GG) et représente, pour  $a$  entier, la distribution des fluctuations de la  $a^{\text{ème}}$  plus grande valeur d'un ensemble de  $N$  variables aléatoires indépendantes et identiquement distribuées. Si  $a$  n'est pas un nombre entier, l'interprétation est plus délicate (voir référence [80]). Lorsque  $a$  est égal à  $\pi/2$ ,  $P_a$  est la distribution BHP (Bramwell, Holdsworth et Pinton). Cette forme générale satisfait qualitativement les remarques effectuées précédemment :

- pour les événements négatifs, la distribution tend vers une exponentielle ;
- les événements positifs ont une distribution surexponentielle (exponentielle d'exponentielle).

La motivation de notre travail est ainsi de mesurer la distribution d'une grandeur globale sur un système expérimental présentant une transition de phase du deuxième ordre, c'est-à-dire un système pour lequel la longueur de corrélation diverge au seuil. Des essais ont été effectués au laboratoire de physique de l'ENS Lyon pour la transition liquide-gaz de l'hexafluorure de soufre (SF<sub>6</sub>), même si aucun résultat n'a pu être obtenu car la précision nécessaire en température et en pression est très difficile à atteindre. Nous nous intéressons ici à une transition de phase présentant un unique paramètre de contrôle dont on peut facilement contrôler la précision (le champ électrique) : nous allons travailler sur la transition de Fréedericksz dans les cristaux liquides.

## 4.2 Introduction à la transition de Fréedericksz

### 4.2.1 Description de la transition

#### Cristal liquide en phase nématique

Un cristal liquide est un état de la matière entre l'état solide et l'état liquide. Celui-ci est formé de molécules organiques allongées qui, à une certaine température  $T$ , s'orientent parallèlement les unes aux autres dans une direction donnée ; la direction d'une molécule est exprimée par un vecteur unité, appelé directeur  $\vec{n}^a$ . Cette direction est fixée par les inhomogénéités présentes dans le cristal liquide et par les effets de bords. Il est possible pour un expérimentateur de préparer l'échantillon en choisissant cette direction, appelée alors ancrage aux parois. Lorsque la direction est fixée telle qu'elle est parallèle à la surface de la paroi (arbitrairement choisie comme  $\vec{u}_x$ ), l'ancrage est dit planaire :

$$\vec{n}_{\text{paroi}} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (4.9)$$

Nous travaillerons toujours ici avec un ancrage fort : l'ancrage est dit fort lorsque l'énergie d'ancrage est très grande devant les autres énergies du système (notamment énergie élastique). Dans ce cas, la déviation de la direction du directeur par rapport à la direction  $\vec{u}_x$  au niveau de la paroi est négligeable [90, 91, 92]. Une justification expérimentale d'un tel ancrage dans notre expérience sera donnée par la suite. Cette phase est la phase nématique uniaxe du cristal liquide. Elle disparaît lorsque la température augmente ; le cristal liquide devient alors un liquide isotrope classique (figure 4.4). La phase nématique possède un ordre orientationnel, voire même positionnel à grande

<sup>a</sup>Pour un cristal liquide, les directions  $+\vec{n}$  et  $-\vec{n}$  sont équivalentes.

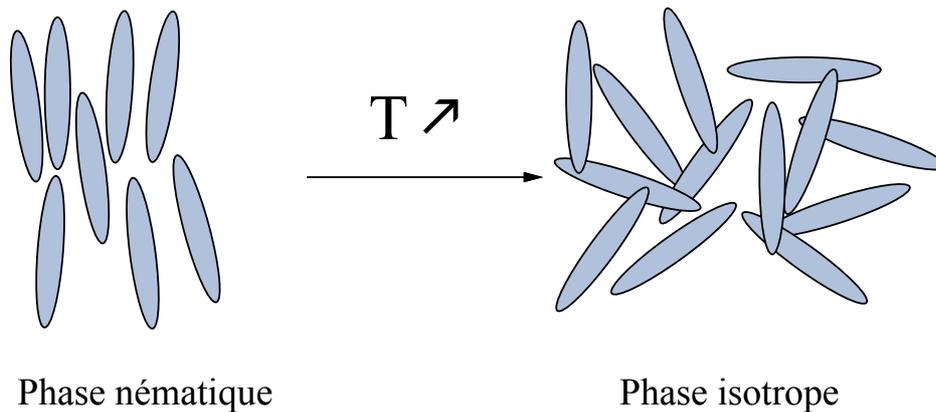


FIG. 4.4 – Schématisation d'un cristal liquide en phase nématique uniaxe : le grand axe d'une ellipse représentant une molécule s'oriente suivant une direction unique. Lorsque la température augmente, le cristal liquide devient un liquide classique isotrope. Il n'y a aucune direction préférentielle minimisant l'énergie la molécule.

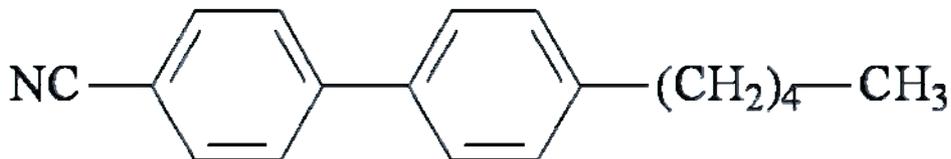


FIG. 4.5 – Molécule de cristal liquide thermotrope 4'-pentyl-4-biphénylcarbonitrile (5CB)

distance alors que pour un liquide l'ordre positionnel et orientationnel est à courte distance. Ce caractère cristallin confère ainsi de l'élasticité au cristal liquide (voir partie 4.2.2). Nous allons utiliser dans notre expérience le cristal liquide 4'-pentyl-4-biphénylcarbonitrile (5CB), produit par Merck (composition chimique donnée sur la figure 4.5). La température de transition nématique-isotrope pour ce cristal liquide est  $T = 35^\circ\text{C}$  ; il est donc en phase nématique à la température ambiante qui sera la température de l'expérience.

### Transition de Fréedericksz

La transition de Fréedericksz est illustrée sur la figure 4.6. Elle est obtenue en appliquant une différence de potentiel  $V$  entre deux électrodes créant ainsi un champ électrique  $\vec{E} = (V/L)\vec{u}_z$ . La tension appliquée doit être modulée à haute fréquence, c'est-à-dire  $V = \sqrt{2}V_{\text{eff}} \cos(2\pi f_f t)$ . En effet pour des fréquences  $f_f$  inférieures à 200 Hz ou des champs statiques, la transition de Fréedericksz est masquée par une instabilité de type électrohydrodynamique des ions encore présents dans la solution [91]. Pour s'affranchir de cet effet, nous choisirons  $f_f = 1\text{kHz}$ . Nous avons choisi de définir  $\vec{u}_z$  comme la direction perpendiculaire à la direction des molécules lorsque le champ n'est pas appliqué. Les molécules de cristal liquide ont des propriétés diélectriques et le cristal liquide 5CB choisi dans notre expérience possède une anisotropie diélectrique positive :  $\epsilon_0\epsilon_a > 0$ .  $\epsilon_0$  est la permittivité diélectrique du vide et  $\epsilon_a$  la permittivité relative du cristal liquide<sup>b</sup>. Dans ce cas, les molécules ont tendance à s'orienter parallèlement au champ électrique, excepté bien sûr pour les molécules les plus proches des bords. Il existe ainsi une compétition entre le champ électrique et l'ancrage initial aux parois. Plus précisément, il faudra que  $V_{\text{eff}}$  devienne supérieure à une valeur

<sup>b</sup>Pour le 5CB,  $\epsilon_a = +13$  [93].

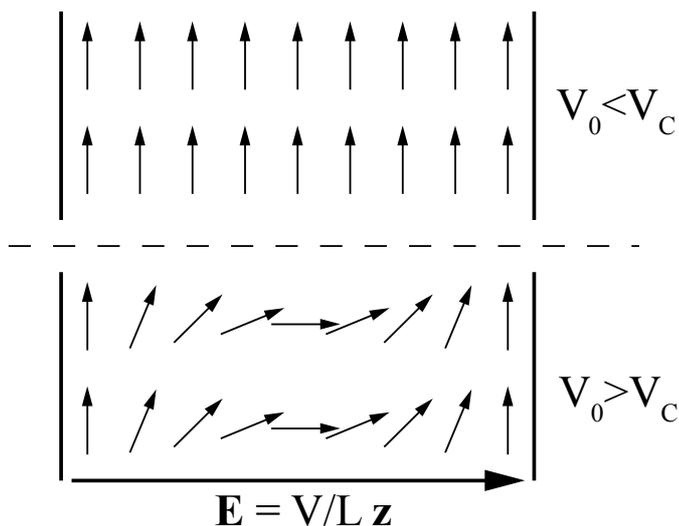


FIG. 4.6 – Schéma de la transition de Fréedericksz. Si la tension appliquée  $V_0$  est inférieure à une valeur seuil  $V_c$ , les molécules restent parallèles à l'ancrage aux parois. Si la tension appliquée est supérieure à la valeur seuil  $V_c$ , les molécules commencent à s'orienter parallèlement au champ électrique.

critique  $V_c$  pour que le directeur obtienne une composante parallèle au champ électrique  $\vec{u}_z$ . Cette instabilité est la transition de Fréedericksz ; nous verrons lors de la partie 4.2.2 que cette transition est équivalente à une transition de phase du deuxième ordre.

### Préparation de l'échantillon

Le cristal liquide est placé dans une cellule. Celle-ci est fabriquée en utilisant deux lames de verre parfaitement propres d'épaisseur 0.75 mm. Les deux lames sont traitées de manière à y déposer des électrodes transparentes en oxyde d'indium-étain (ITO,  $\text{InSn}_2\text{O}_3$ ) permettant d'appliquer le champ électrique. Une fine couche de polymère est alors déposée par spin coating sur chacune des lames de verre puis "peignée" dans une direction privilégiée, assurant alors un ancrage fort aux parois. Les deux lames sont ensuite placées parallèles l'une à l'autre telle que la direction de l'ancrage est la même sur les deux cellules. Au moyen d'une lamelle d'épaisseur calibrée, nous fixons l'épaisseur  $L$  de la cellule. Les deux lames sont ensuite collées l'une à l'autre au moyen d'une colle optique. La cellule est ensuite remplie par capillarité par le cristal liquide en chauffant très légèrement. De l'araldite permet ensuite de fermer la cellule. La surface de travail, c'est-à-dire la zone où le cristal liquide ne sent pas les effets des parois latérales est d'environ  $1 \text{ cm}^2$ . Durant cette thèse, nous avons utilisé des cellules d'épaisseurs différentes  $L = 25 \mu\text{m}$ ,  $L = 20 \mu\text{m}$  et  $L = 6.7 \mu\text{m}$ .

## 4.2.2 Mise en équation de la transition de Fréedericksz

### Propriétés élastiques des cristaux liquides

L'ordre orientationnel et positionnel de la phase nématique uniaxe du cristal liquide lui confère de l'élasticité. En distordant le champ du directeur  $\vec{n}$ , on modifie l'énergie libre  $F$  du système. Si ces déformations restent faibles à l'échelle moléculaire, l'énergie libre élastique, appelée énergie

libre de Frank-Oseen, prend la forme [90, 91] :

$$F \equiv \frac{1}{2} \iiint_{\mathcal{V}} d^3\vec{r} \left[ K_1 (\operatorname{div}\vec{n})^2 + K_2 (\vec{n} \cdot \overrightarrow{\operatorname{rot}}\vec{n})^2 + K_3 (\vec{n} \wedge \overrightarrow{\operatorname{rot}}\vec{n})^2 \right], \quad (4.10)$$

$$= \iiint_{\mathcal{V}} d^3\vec{r} f_{\text{elast}}. \quad (4.11)$$

La densité volumique d'énergie libre  $f_{\text{elast}}$  s'exprime en fonction du directeur  $\vec{n}$  et de ses dérivées spatiales.

Trois configurations différentes de déformation du champ des directeurs sont envisageables, associées chacune à une constante élastique (figure 4.7) :

- une déformation de type "éventail" (constante  $K_1$ );
- une déformation de type "torsion" (constante  $K_2$ );
- une déformation de type "flexion" (constante  $K_3$ ).

Les valeurs de  $K_1$ ,  $K_2$  et  $K_3$  sont de l'ordre de  $10^{-11}$  à  $10^{-12}$  N<sup>c</sup>.

Par minimisation de l'énergie libre [90, 91], il est possible d'écrire l'équilibre local des couples exercés sur une molécule de cristal liquide. Pour cela nous supposons que le centre de masse de chaque molécule est immobile et que les seuls mouvements autorisés sont les mouvements de rotation autour du centre de masse. L'équation d'équilibre volumique s'écrit :

$$\vec{\Gamma}^E + \vec{\Gamma}^V = 0. \quad (4.12)$$

$\vec{\Gamma}^V$  représente l'ensemble des couples volumiques extérieurs (magnétiques ou électriques par exemple).  $\vec{\Gamma}^E$  représente les couples volumiques élastiques obtenus par minimisation de l'énergie libre de Frank-Oseen.  $\vec{\Gamma}^E$  prend la forme simple :

$$\vec{\Gamma}^E = \vec{h} \times \vec{n}. \quad (4.13)$$

$\vec{h}$  est la somme de trois termes  $\vec{h}_1 + \vec{h}_2 + \vec{h}_3$  correspondants aux trois déformations :

- $\vec{h}_1 = K_1 \overrightarrow{\operatorname{grad}}(\operatorname{div}\vec{n})$  (déformation "éventail");
- $\vec{h}_2 = -K_2 [C \overrightarrow{\operatorname{rot}}\vec{n} + \overrightarrow{\operatorname{rot}}(C\vec{n})]$  avec  $C = \vec{n} \cdot \overrightarrow{\operatorname{rot}}\vec{n}$  (déformation "torsion");
- $\vec{h}_3 = K_3 [\vec{B} \wedge \overrightarrow{\operatorname{rot}}\vec{n} + \overrightarrow{\operatorname{rot}}(\vec{n} \wedge \vec{B})]$  avec  $\vec{B} = \vec{n} \wedge \overrightarrow{\operatorname{rot}}\vec{n}$  (déformation "flexion").

En l'absence de champ externe, l'équation 4.12 impose à  $\vec{n}$  de s'aligner avec le vecteur  $\vec{h}$  qui est de ce fait appelé champ moléculaire.

### Anisotropie diélectrique

Un des effets les plus marqués des cristaux est leur réponse anisotrope aux champs externes magnétiques et électriques suivant que l'on se situe dans la direction parallèle au directeur ou perpendiculaire à ceux-ci. C'est cet effet qui cause la transition de Fréedericksz et qui est utilisé dans les afficheurs numériques [91].

Plus précisément, en appliquant un champ électrique  $\vec{E}$ , une polarisation induite au niveau de la molécule apparaîtra et si on se place dans le régime linéaire :

$$\vec{P} = \epsilon \vec{E}. \quad (4.14)$$

<sup>c</sup>Pour 5CB,  $K_1 = 6.4 \cdot 10^{-12}$  N,  $K_2 = 3 \cdot 10^{-12}$  N et  $K_3 = 10 \cdot 10^{-12}$  N [93].

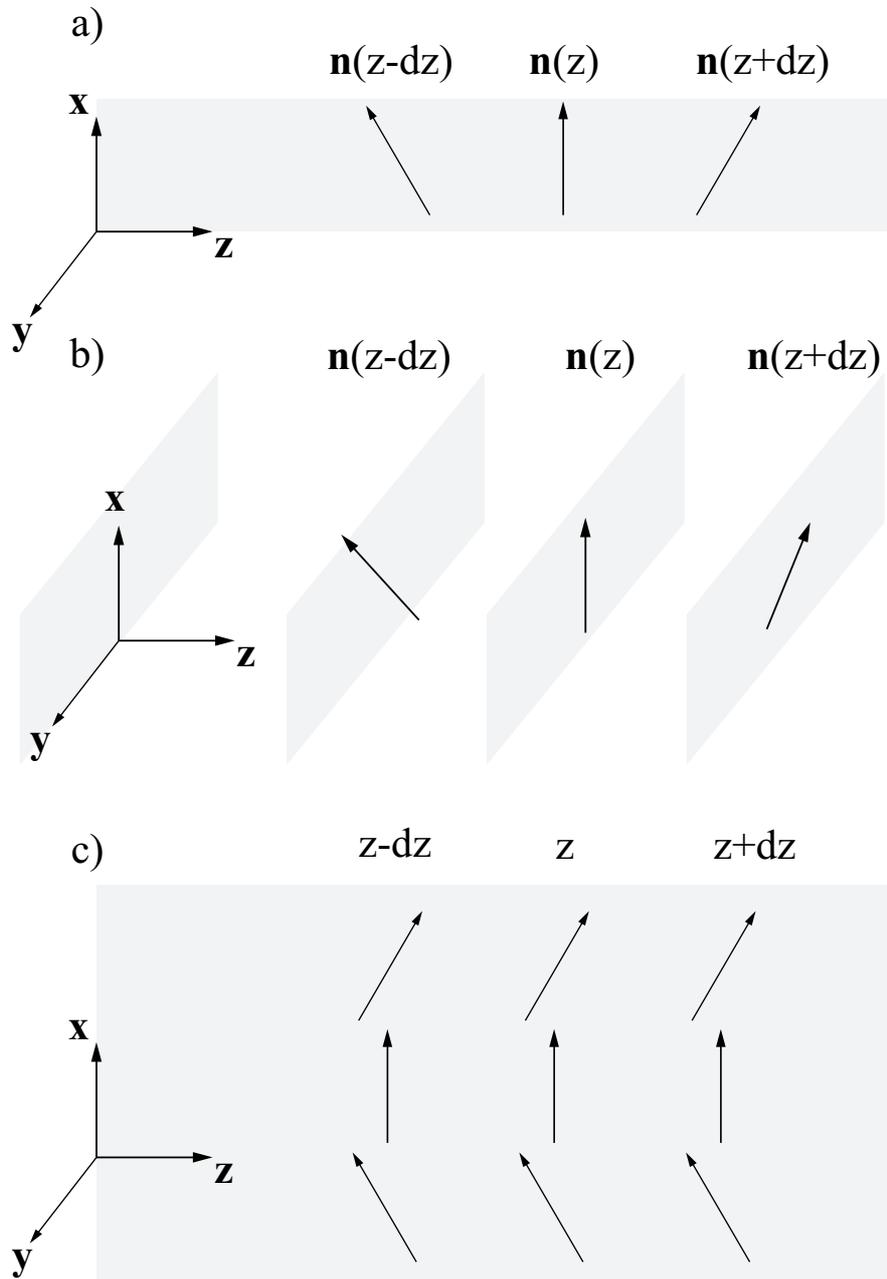


FIG. 4.7 – Schématisation des trois types de déformation des molécules de cristal liquide en phase nématique. Les constantes de torsion  $K_1$ ,  $K_2$  et  $K_3$  sont respectivement associées à la déformation a) "éventail", b) "torsion" et c) "flexion".

À cause de l'anisotropie du cristal liquide, cette loi est tensorielle. Le tenseur diélectrique  $\underline{\epsilon}$  est diagonal dans la base des axes principaux, dont l'un correspond ici à la direction du directeur  $\vec{n}$  :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \left( \epsilon_{\perp} \vec{E}_{\perp} + \epsilon_{//} \vec{E}_{//} \right), \quad (4.15)$$

où  $\perp$  désigne la projection dans le plan perpendiculaire à  $\vec{n}$  et  $//$  désigne la projection suivant  $\vec{n}$ . Cette loi peut se réécrire en utilisant l'expression des projections :  $\vec{E}_{//} = (\vec{n} \cdot \vec{E})\vec{n}$  et  $\vec{E}_{\perp} = \vec{E} - (\vec{n} \cdot \vec{E})\vec{n}$  :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \epsilon_{\perp} \vec{E} + \epsilon_0 \epsilon_a (\vec{n} \cdot \vec{E}) \vec{n}. \quad (4.16)$$

Nous avons introduit la permittivité relative  $\epsilon_a \equiv \epsilon_{//} - \epsilon_{\perp}$ <sup>d</sup>. La molécule va alors subir un couple dû à la présence du champ  $\vec{E}$  :

$$\Gamma^{\text{elec}} = \vec{P} \wedge \vec{E}, \quad (4.17)$$

$$= \epsilon_0 \epsilon_a (\vec{n} \cdot \vec{E}) (\vec{n} \wedge \vec{E}). \quad (4.18)$$

Ce couple dérive d'un potentiel et ainsi il existe une contribution à l'énergie libre volumique qui s'exprime comme :

$$f_{\text{elec}} = -\frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_a (\vec{n} \cdot \vec{E})^2. \quad (4.19)$$

Ce raisonnement s'applique de même pour un couplage avec un champ magnétique et les mêmes résultats seraient obtenus en remplaçant  $\epsilon_0 \epsilon_a$  par  $\chi_a / \mu_0$  et  $\vec{E}$  par  $\vec{B}^e$ .

En combinant les résultats des deux parties précédentes, le bilan d'énergie donne pour la densité d'énergie libre totale :

$$\begin{aligned} f &= f_{\text{elast}} + f_{\text{elec}}, \\ f &= \frac{1}{2} \left[ K_1 (\text{div} \vec{n})^2 + K_2 (\vec{n} \cdot \overrightarrow{\text{rot}} \vec{n})^2 + K_3 (\vec{n} \wedge \overrightarrow{\text{rot}} \vec{n})^2 - \epsilon_0 \epsilon_a (\vec{E} \cdot \vec{n})^2 \right]. \end{aligned} \quad (4.20)$$

La minimisation de l'énergie libre élastique implique que le cristal liquide aura tendance à s'orienter parallèlement à l'ancrage aux parois tandis que la minimisation de l'énergie libre venant de l'anisotropie diélectrique imposera au directeur de s'orienter parallèlement au champ électrique. Une compétition entre les deux effets va ainsi apparaître.

## 4.3 La transition de Fréedericksz : une transition de phase du second ordre

### 4.3.1 Comportement moyen

Nous allons nous intéresser tout d'abord au comportement moyen et négliger les fluctuations thermiques du directeur. Compte tenu de la définition des angles caractérisant la direction du cristal liquide ( $\theta$ ,  $\varphi$ ) (voir figure 4.8), la présence du champ électrique n'imposera rien au comportement moyen de l'angle azimutal  $\varphi$ . Il modifiera par contre l'angle  $\theta$ . Comme  $\vec{E}$  est dirigé suivant  $\vec{u}_z$  et uniforme dans les directions  $x$  et  $y$  (en négligeant les effets de bords), la dépendance de  $\theta$  ne sera que suivant la direction  $z$ .

<sup>d</sup> $\epsilon_a = 13$  pour 5CB [93].

<sup>e</sup>Pour un cristal liquide, il y a équivalence entre le champ électrique et le champ magnétique avec  $B \approx 1$  Gauss  $\leftrightarrow E \approx 10$  V/m.

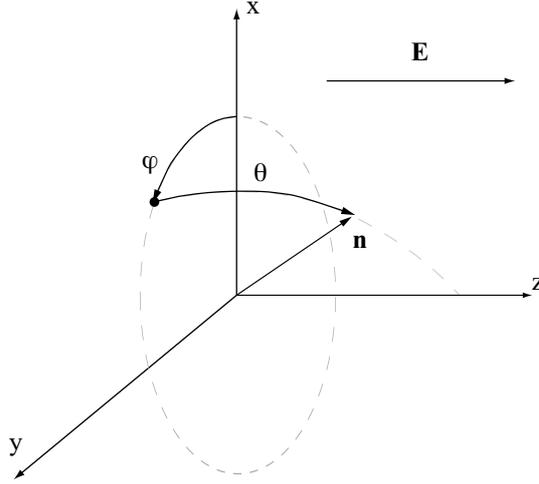


FIG. 4.8 – Définition des angles ( $\theta$  et  $\varphi$ ) caractérisant entièrement la direction de la molécule de cristal liquide en phase nématique :  $\theta$  est l'angle fait entre  $\vec{n}$  et le plan  $(x, y)$  et  $\varphi$  est l'angle fait entre la projection de  $\vec{n}$  dans ce plan et l'axe  $x$ .

Dans le cadre de ces approximations, la densité d'énergie libre s'écrit :

$$f = \frac{1}{2} \left[ (K_1 + (K_3 - K_1) \sin^2(\theta)) \left( \frac{d\theta}{dz} \right)^2 - \epsilon_0 \epsilon_a E^2 \sin^2(\theta) \right]. \quad (4.21)$$

Nous allons chercher quelle est l'allure de  $\theta(z)$  en tenant compte des conditions aux limites. La minimisation de l'énergie libre conduit à l'équation d'Euler [90, 91] :

$$K_1 \frac{d}{dz} \left( (1 + \kappa \sin^2(\theta)) \frac{d\theta}{dz} \right) - \frac{K_1}{2} \left( \frac{d\theta}{dz} \right)^2 \frac{d(1 + \kappa \sin^2(\theta))}{d\theta} + \epsilon_0 \epsilon_a E^2 \sin(\theta) \cos(\theta) = 0 \quad (4.22)$$

où  $\kappa$  représente l'anisotropie élastique  $(K_3 - K_1)/K_1^f$ . Cette équation peut être intégrée et donne alors une quantité conservée :

$$K_1 (1 + \kappa \sin^2(\theta)) \left( \frac{d\theta}{dz} \right)^2 - \epsilon_0 \epsilon_a E^2 \sin^2(\theta) = \text{constante}, \quad (4.23)$$

Pour déterminer la constante d'intégration, nous allons utiliser la symétrie du problème. En effet, le champ  $\vec{E}$  dans la cellule est uniforme et l'ancrage aux parois est identique en  $z = 0$  et  $z = L$ , c'est-à-dire  $\vec{n}(z = 0) = \vec{n}(z = L) = \vec{u}_x^g$ . Ainsi  $\theta$  va passer par un extremum en  $z = L/2$  défini par  $\theta^*$ . L'équation précédente devient alors :

$$\frac{d\theta}{dz} = \pm \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_a E^2}{K_1} \left( \frac{\sin^2(\theta) - \sin^2(\theta^*)}{1 + \kappa \sin^2(\theta)} \right)}. \quad (4.24)$$

Il n'y a aucune raison physique pour que les molécules choisissent préférentiellement un sens pour  $\theta$ , le signe  $\pm$  n'a ainsi aucune importance et nous le choisirons arbitrairement positif.  $\theta^*$  est ainsi

<sup>f</sup> $\kappa$  est égale à 0.5625 pour le cristal liquide 5CB.

<sup>g</sup>Nous avons choisi de fixer l'origine des  $z$  sur une des parois de la cellule.

fixé par la symétrie du problème et par la valeur de  $V = E.L$  :

$$V = 2 \cdot \sqrt{\frac{K_1}{\epsilon_0 \epsilon_a}} \int_0^{\theta^*} d\theta \sqrt{\frac{1 + \kappa \sin(\theta)^2}{\sin(\theta)^2 - \sin(\theta^*)^2}}. \quad (4.25)$$

Cette relation s'inverse numériquement et nous avons représenté sur la figure 4.9 l'angle  $\theta^*$  en fonction de la tension appliquée  $V$ . Pour une tension  $V$  inférieure à une valeur critique  $V_c$ , l'angle maximal reste nul, et ainsi, le directeur  $\vec{n}$  reste parallèle à  $\vec{u}_x$  sur toute l'épaisseur  $L$ . Lorsque la tension  $V$  devient supérieur à  $V_c$ , l'angle  $\theta^*$  commence à croître jusqu'à atteindre la valeur maximale  $\pi/2$ . Ce diagramme tracé pour  $\theta^*$  positif est identique pour  $\theta^*$  négatif. La question qui se pose

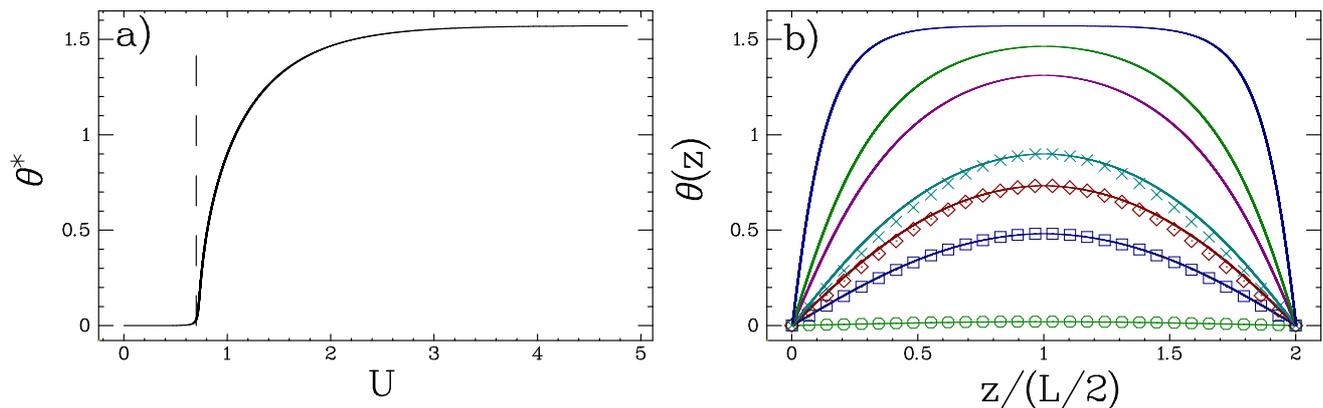


FIG. 4.9 – a) Diagramme de bifurcation supercritique obtenu par inversion numérique de l'équation 4.25. Pour  $V$  inférieur à une valeur critique  $V_c$ , l'angle du directeur en  $L/2$  reste égal à 0. Lorsque  $V$  devient supérieur à  $V_c$ , l'angle se met à croître jusqu'à atteindre la valeur de  $\pi/2$ . b) Forme de l'angle du directeur  $\vec{n}$  en fonction de  $z$  pour différentes valeurs de  $V$ . L'angle maximal est croissant lorsque  $V$  est croissant et nous avons représenté des tensions supérieures au seuil égales à 0.7, 0.8, 0.9, 1, 1.5, 2 et 5  $V$  (soit  $\epsilon = 0, 0.3, 0.65, 1.04, 3.59, 7.1$  et 50).

maintenant est celle de la distribution spatiale dans la direction  $z$  de l'angle  $\theta$  pour respecter les conditions aux limites et passer par  $\theta^*$  en  $z = L/2$ . L'intégration de l'équation 4.24 donne l'angle  $\theta(z)$  en fonction de  $V$  et  $\theta^*$ , lui même fonction de  $V$  :

$$\frac{z}{L/2} = \frac{2}{V} \cdot \sqrt{\frac{K_1}{\epsilon_0 \epsilon_a}} \int_0^{\theta(z)} d\theta \sqrt{\left( \frac{1 + \kappa \sin(\theta)^2}{\sin(\theta)^2 - \sin(\theta^*)^2} \right)}. \quad (4.26)$$

Nous avons, de même, inversé numériquement cette équation et tracé en trait plein la forme obtenue pour différentes valeurs de  $V$  sur la figure 4.9b.

### 4.3.2 Approximation pour $V$ proche de $V_c$

Une idée pour obtenir explicitement  $\theta$  en fonction de  $z$  est de développer  $\theta$  en série de Fourier compatible avec les conditions aux limites, c'est-à-dire :

$$\theta(z) = \sum_m \theta_m \sin(m\pi z/L).$$

Nous avons représenté l'évolution du premier mode ( $m = 1$ ), dans lequel  $\theta_0 = \theta^*(V)$  sur la figure 4.9b. Celui-ci caractérise bien l'évolution de  $\theta(z)$  pour des valeurs de tension proches de la valeur critique jusqu'à des valeurs de  $V = 0.9$  V, une approximation sinusoïdale reste très concluante. Nous nous placerons dans ce régime par la suite :

$$\theta(z) = \theta_0 \sin(\pi z/L). \quad (4.27)$$

Dans cette approximation, l'angle  $\theta_0$  reste faible devant 1.

Je vais expliquer ce que traduit cette approximation en terme d'énergie libre et montrer que l'on retombe sur l'équation de Landau. Nous supposons toujours que l'angle  $\varphi$  n'intervient pas, si les dérivées de  $\theta$  par rapport à  $x$  et à  $y$ , c'est-à-dire que l'on se place en champ moyen. La densité d'énergie libre, après intégration suivant  $z$ , prend la forme suivante :

$$\int dz f = \frac{\pi^2 K_1}{4L} \left[ -\epsilon \theta_0^2 + \frac{1}{4} (\kappa + \epsilon + 1) \theta_0^4 \right], \quad (4.28)$$

$$V_c = \pi \sqrt{\frac{K_1}{\epsilon_0 \epsilon_a}} \approx 0.74 \text{ V}, \quad (4.29)$$

$$\text{et } \epsilon = \frac{V^2}{V_c^2} - 1. \quad (4.30)$$

On retrouve alors l'évolution de l'énergie libre classique pour des transitions de phase du second ordre schématisée sur la figure 4.10a). Lorsque  $\epsilon$  est négatif, le système admet une unique solution stable  $\theta_0 = 0$ . Lorsque  $\epsilon$  est positif, le système admet une solution instable  $\theta_0 = 0$  et deux solutions stables :

$$\theta_0 = \pm \sqrt{\frac{2\epsilon}{\kappa + \epsilon + 1}}. \quad (4.31)$$

Nous avons représenté sur la figure 4.10b) la solution approchée de l'évolution de  $\theta_0$  avec  $V$ . Le résultat est caractéristique d'un diagramme de bifurcation supercritique, bifurcation ayant des propriétés équivalentes à une transition de phase du deuxième ordre.

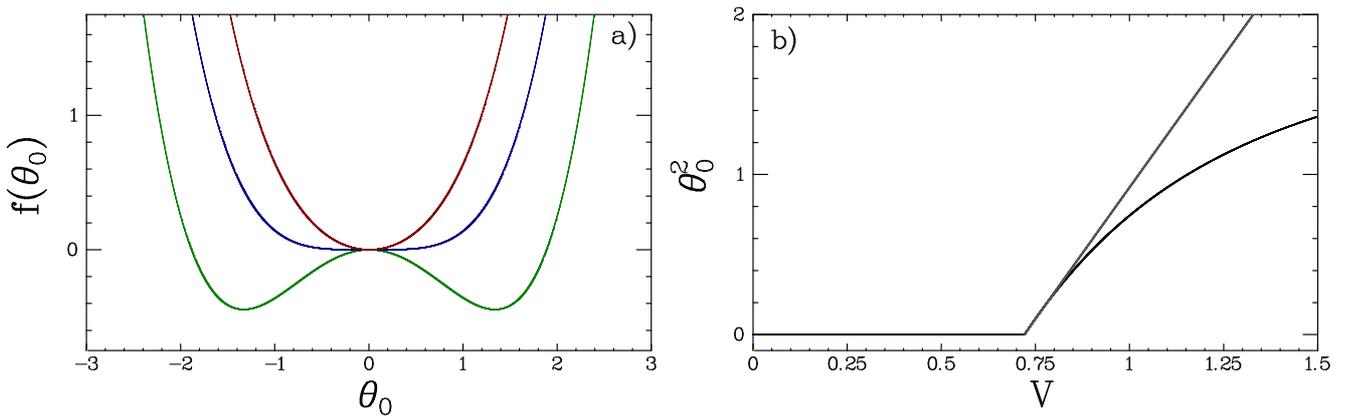


FIG. 4.10 – a) Densité d'énergie libre en fonction de  $\theta_0$ . Pour  $\epsilon < 0$ , le système est un puit de potentiel admettant une unique solution stable, 0. Pour  $\epsilon > 0$ , la densité d'énergie libre est un double puit avec deux solutions stables  $\pm\theta_0$  et une solution instable 0. b) Évolution de  $\theta_0^2$  avec  $V$ .

### 4.3.3 Comportement dynamique

D'un point de vue dynamique, il est nécessaire de considérer en plus un couple visqueux [90, 91] :

$$\vec{\Gamma}^{\text{visqueux}} = -\gamma \vec{n} \wedge \frac{\partial \vec{n}}{\partial t}, \quad (4.32)$$

où  $\gamma$  désigne le coefficient de frottement visqueux<sup>h</sup>.

L'équation d'équilibre des couples s'écrit :

$$\vec{\Gamma}^{\text{elast}} + \vec{\Gamma}^{\text{elec}} + \vec{\Gamma}^{\text{visqueux}} = 0. \quad (4.33)$$

Selon l'approximation précédente, cette équation se réduit à :

$$\tau_0 \frac{\partial \theta}{\partial t} = \epsilon \theta - \frac{1}{2}(\kappa + \epsilon + 1)\theta^3, \quad (4.34)$$

où  $\tau_0$  désigne le temps caractéristique du système défini par :

$$\tau_0 \equiv \frac{\gamma L^2}{\pi^2 K_1}. \quad (4.35)$$

Le temps typique de relaxation se comporte donc en  $\tau_0/\epsilon$  et diverge au seuil comme attendu pour un phénomène critique suivant une loi caractéristique définie par le champ moyen.

### 4.3.4 Fluctuations

Pour finir ce chapitre, nous allons nous intéresser aux fluctuations thermiques du directeur du cristal liquide  $\delta \vec{n}$  :

$$\vec{n} = \vec{n}_0 + \delta \vec{n}, \quad (4.36)$$

où  $\vec{n}_0$  désigne l'alignement moyen. L'approche faite ici est celle d'une analyse linéaire telle que  $\vec{n}_0 \cdot \delta \vec{n} = 0$ , où  $\vec{n}_0$  désigne l'alignement moyen du cristal liquide. Pour simplifier les calculs, nous allons considérer le cas où la tension appliquée est inférieure à la valeur critique  $V_c$ . L'alignement moyen correspond ainsi à l'ancrage aux parois, c'est-à-dire  $\vec{u}_x$ . La composante des fluctuations suivant la direction  $\vec{u}_x$  est alors nulle au premier ordre :

$$\vec{n} = \begin{pmatrix} 0 \\ \delta \varphi \\ \delta \theta \end{pmatrix}. \quad (4.37)$$

Les équations régissant les fluctuations de  $\delta \varphi$  et de  $\delta \theta$  sont alors [94] :

$$\gamma \frac{\partial \delta \varphi}{\partial t} = K_1 \frac{\partial \delta \varphi}{\partial y^2} + K_2 \frac{\partial \delta \varphi}{\partial z^2} + K_3 \frac{\partial \delta \varphi}{\partial x^2} + (K_1 - K_2) \frac{\partial \delta \theta}{\partial y \partial z} + \eta_y, \quad (4.38)$$

$$\gamma \frac{\partial \delta \theta}{\partial t} = K_1 \frac{\partial \delta \theta}{\partial z^2} + K_2 \frac{\partial \delta \theta}{\partial y^2} + K_3 \frac{\partial \delta \theta}{\partial x^2} + (K_1 - K_2) \frac{\partial \delta \varphi}{\partial y \partial z} + \epsilon_0 \epsilon_a \frac{V^2}{L^2} \delta \theta + \eta_z, \quad (4.39)$$

où  $\eta_x$  et  $\eta_y$  sont des forces aléatoires dues aux fluctuations thermiques caractérisées par un bruit blanc delta-corrélé en temps :

$$\langle \eta_i(x, y, z, t) \eta_j(x', y', z', t') \rangle = 2 \frac{\gamma k_B T}{AL} \delta(x' - x) \delta(y' - y) \delta(z' - z) \delta(t' - t) \delta_{ij}, \quad (4.40)$$

<sup>h</sup>Le coefficient visqueux  $\gamma$  est égal à 81 cP [93].

où  $\mathcal{AL}$  désigne le volume du système. Pour respecter les conditions aux limites, nous allons écrire les fluctuations  $\delta\varphi$  et  $\delta\theta$  comme des séries de Fourier en ne s'intéressant qu'au premier mode, comme pour la valeur moyenne (partie 4.3.2) :

$$\delta\theta(x, y, z, t) = \delta\theta_1(x, y, t) \sin(\pi z/L), \quad (4.41)$$

$$\delta\varphi(x, y, z, t) = \delta\varphi_1(x, y, t) \sin(\pi z/L). \quad (4.42)$$

De manière à définir une longueur de corrélation et un temps de relaxation des fluctuations, nous allons considérer la transformée de Fourier à la fois spatiale dans le plan  $(x, y)$  et temporelle :

$$\delta\hat{\theta}(q_x, q_y, \omega) = \int dx dy dt e^{i(q_x x + q_y y + \omega t)} \delta\theta(x, y, t), \quad (4.43)$$

$$\delta\hat{\varphi}(q_x, q_y, \omega) = \int dx dy dt e^{i(q_x x + q_y y + \omega t)} \delta\varphi(x, y, t). \quad (4.44)$$

Par cette approche les équations pour  $\delta\varphi$  et  $\delta\theta$  sont découplées.

### Equations d'évolution de $\varphi$

Commençons par les fluctuations angulaires dans la direction perpendiculaire au champ. L'équation devient :

$$i\omega\delta\hat{\varphi} = -\frac{1}{\gamma}(K_1 q_y^2 + K_3 q_x^2 + K_2 \frac{\pi^2}{L^2})\delta\hat{\varphi} + \frac{1}{\gamma}\eta_y(q_x, q_y, \omega). \quad (4.45)$$

Nous avons pour définir le bruit choisi un formalisme de type équation de Langevin : le bruit  $\eta_y$  est un bruit blanc. Ainsi le spectre des fluctuations thermiques de  $\delta\varphi$  s'écrira :

$$\langle |\delta\varphi|^2 \rangle = \frac{2k_B T \gamma}{\mathcal{AL}} \frac{1}{\left[ (k_1 q_y^2 + K_2 \frac{\pi^2}{L^2} + K_3 q_x^2)^2 + \gamma^2 \omega_d^2 \right]}. \quad (4.46)$$

Les fluctuations de  $\varphi$  sont donc indépendantes du champ appliqué.

### Equations d'évolution de $\delta\theta$

Nous nous intéressons pour terminer aux fluctuations angulaires dans la direction du champ électrique. Elles satisfont :

$$i\omega\delta\hat{\theta} = -\frac{K_1 \pi^2}{\gamma L^2}(-\epsilon + \frac{L^2 K_3}{\pi^2 K_1} q_x^2 + \frac{L^2 K_2}{\pi^2 K_1} q_y^2)\delta\hat{\theta} + \frac{1}{\gamma}\eta(q_x, q_y, t). \quad (4.47)$$

L'amplitude des fluctuations s'écrit alors :

$$\langle |\delta\theta|^2 \rangle = \frac{2k_B T \gamma \pi^2}{\mathcal{AL} K_1} \frac{1}{\left( \gamma^2 \omega^2 + \left( -\epsilon + \frac{L^2}{\pi^2} Q^2 \right)^2 \right)}, \quad (4.48)$$

en posant  $Q^2 = \frac{K_2}{K_1} q_y^2 + \frac{K_3}{K_1} q_x^2$ . On fait ainsi apparaître une longueur de corrélation dans le plan  $(x, y)$  définie comme :

$$\xi(\epsilon) = \frac{L}{\pi \sqrt{\epsilon}}. \quad (4.49)$$

Cette longueur diverge lorsque la tension appliquée tend vers la valeur critique  $V_c$ . Le temps de relaxation des fluctuations diverge lorsque la tension appliquée tend vers la valeur seuil  $V_c$  :

$$\tau_r(\epsilon) = \frac{\gamma L^2}{\pi^2 K_1 \epsilon}. \quad (4.50)$$

Nous pouvons de plus en déduire que la variance des fluctuations de  $\delta\theta$  va diverger lorsqu'on se rapproche du seuil. Ce raisonnement est effectué pour  $\epsilon < 0$  ; pour le réaliser dans le cas  $\epsilon > 0$  il est nécessaire de tenir compte des effets non linéaires dans les équations 4.39.



# Chapitre 5

## Distributions du paramètre d'ordre

Une fois la cellule de cristaux liquides fabriquée (photographie de la figure 5.1), nous nous sommes intéressés aux fluctuations du paramètre d'ordre caractérisant la transition de Fréedericksz au voisinage du point critique. Dans un premier temps, nous allons décrire la mesure expérimentale du paramètre d'ordre à l'aide des propriétés optiques du cristal. Dans un deuxième temps, nous validons notre dispositif expérimental en retrouvant les résultats connus décrits dans le chapitre 4. Enfin une dernière section sera consacrée aux résultats expérimentaux sur la statistique des fluctuations près d'un point critique.

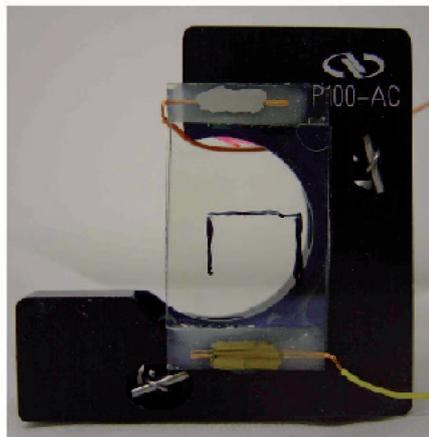


FIG. 5.1 – Photographie de la cellule de cristaux liquides (échelle 1 : 1).

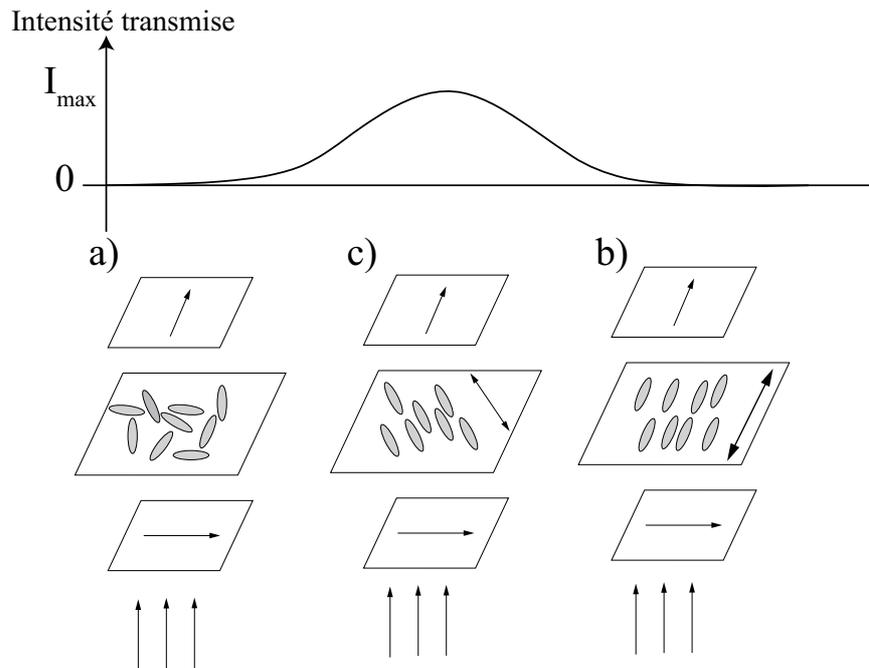


FIG. 5.2 – *Propriétés optiques des cristaux liquides. Entre deux polariseurs croisés éclairés par une lumière non polarisée sont placés trois différents types de cellules. Dans le cas a), le liquide est isotrope, il y a extinction à la sortie de l'analyseur. Dans le cas b), on place une lame de cristal liquide en phase nématique uniaxe dont le directeur est parallèle à la direction d'un des deux polariseurs. Il y a également extinction en sortie de l'analyseur. Finalement, dans le cas intermédiaire c), le directeur du cristal liquide est placé à  $45^\circ$  des deux directions des polariseurs. On observe alors un maximum d'intensité en sortie.*

## 5.1 Principe de la mesure

Nous allons utiliser les propriétés optiques des cristaux liquides pour étudier le paramètre d'ordre au voisinage du point de bifurcation.

### 5.1.1 Propriétés optiques des cristaux liquides

L'anisotropie de la phase nématique du cristal liquide conduit à une anisotropie locale des propriétés optiques. La phase nématique est en effet un milieu biréfringent uniaxe, dont l'axe optique est parallèle au vecteur directeur  $\vec{n}$  d'une molécule. Cette propriété permet d'observer une phase nématique à l'aide de polariseurs. Si on regarde un milieu isotrope entre polariseurs croisés, la lumière transmise reste polarisée en sortie de l'échantillon, il y aura donc extinction après l'analyseur. Dans le cas d'une lame de cristaux liquides, l'extinction n'aura lieu que dans certaines géométries, c'est-à-dire lorsque le directeur est parallèle à la direction de l'un des deux polariseurs. Ainsi l'intensité transmise sera maximale lorsque le directeur se trouve à  $45^\circ$  du polariseur, permettant ainsi de mesurer aisément la direction  $\vec{n}$  (figure 5.2).

Si cette cellule de cristaux liquides est soumise à un champ électrique suffisamment intense pour dépasser le seuil de la transition de Fréedericksz, les directeurs ont tendance à s'orienter parallèlement à la direction du champ électrique ce qui modifie l'intensité en sortie de l'analyseur. C'est ce dispositif qui est utilisé dans les écrans LCD pour allumer ou éteindre les différents pixels [91].

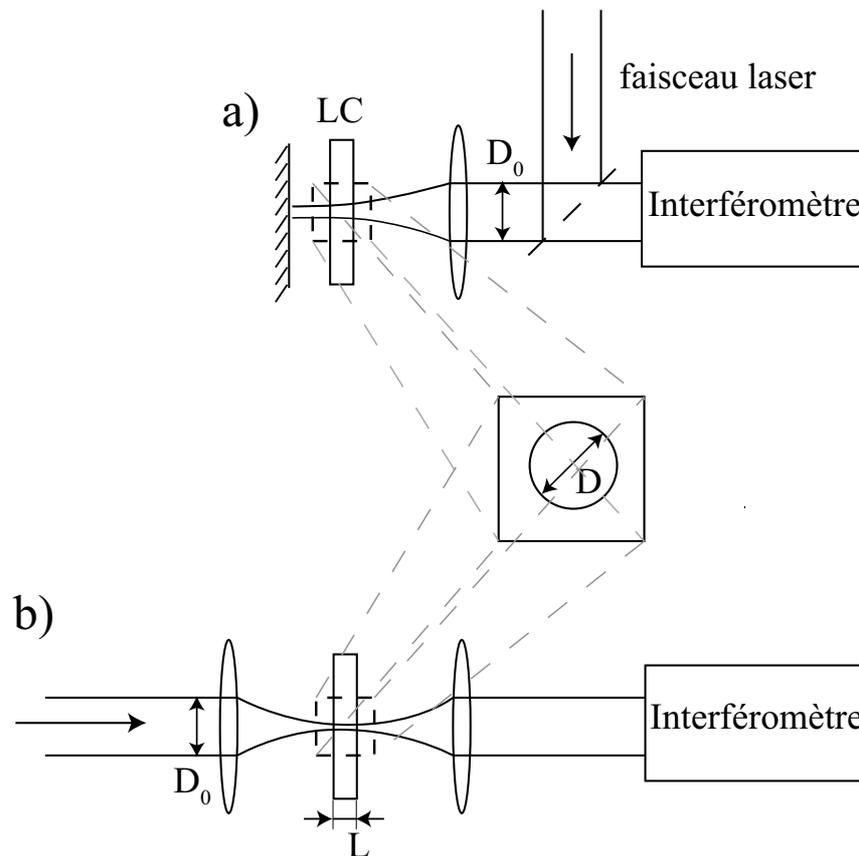


FIG. 5.3 – Dispositif expérimental. Deux montages sont possibles. a) Un faisceau laser polarisé à  $45^\circ$  arrive en incidence normale sur une cellule de cristaux liquides après avoir été focalisé par une lentille. Un miroir est situé au point focal de manière à réfléchir le faisceau qui repasse ainsi par le même chemin. En sortie la polarisation est elliptique car un déphasage apparaît entre les faisceaux ordinaire et extraordinaire. Le déphasage est ensuite mesuré par interférométrie Nomarski. b) Un montage équivalent est réalisé. Dans ce cas la cellule de cristaux liquides est placée au centre d'un télescope. De la même façon, un déphasage apparaît et celui-ci est mesuré par interférométrie Normarski.

Comme pour toute lame biréfringente uniaxe, si une lumière polarisée à  $45^\circ$  arrive en incidence normale, le faisceau émergent a une polarisation elliptique. Un déphasage apparaît donc entre les faisceaux ordinaire et extraordinaire. C'est ce dispositif que nous avons utilisé expérimentalement ; en effet le déphasage est relié à la direction du directeur et il renseigne sur ses fluctuations thermiques et les modifications induites par la présence du champ électrique  $\vec{E}$ .

Le déphasage est mesuré en utilisant l'interféromètre de Nomarski, déjà utilisé pour les mesures sur le pendule de torsion (voir partie 2.1.3). La différence par rapport au montage précédent est de remplacer la lame de calcite par la cellule de cristaux liquides. Le faisceau du laser Hélium-Néon, focalisé par une lentille, traverse la lame de cristaux liquides puis est réfléchi par un miroir placé au point focal de la lentille. Il repasse ensuite par la lame puis est analysé par la tête d'analyse de l'interféromètre (schéma a) de la figure 5.3). Un deuxième montage équivalent a été réalisé par la suite (voir figure 5.3b) : la cellule est placée au centre d'un télescope de telle sorte que le faisceau ne la traverse qu'une seule fois. Nous avons utilisé différentes distances focales pour les lentilles (160 mm et 55 mm), de manière à modifier le diamètre  $D$  du faisceau entrant dans la cellule qui

est donné par la limite de diffraction :

$$D \sim 1.22 \frac{\lambda f}{D_0}, \quad (5.1)$$

où  $D_0$  est le diamètre du faisceau sur la lentille. Par exemple pour une lentille de distance focale 160 mm, le diamètre du faisceau est de 125  $\mu\text{m}$ . Nous décrivons les résultats obtenus dans le cas où on utilise le dispositif a) avec une lentille de distance focale 160 mm, car c'est le montage qui s'est avéré être de meilleure qualité. En effet le montage a) est plus compact et les différentes pièces sont plus solidaires les unes des autres que dans le montage b). Les dérives thermiques de l'instrumentation sont ainsi fortement atténuées. Le faisceau est de plus parallèle à l'intérieur de la cellule.

Le laser est polarisé avant l'entrée dans la cellule à  $45^\circ$  de l'axe  $x$ , c'est-à-dire de la direction de l'ancrage aux parois. Le faisceau est ainsi décomposé entre un faisceau ordinaire et un faisceau extraordinaire. Les deux faisceaux sont séparés d'une distance inférieure à 5  $\mu\text{m}$  qui ne sera pas visible dans nos mesures. Pour mesurer la différence de chemin optique et le déphasage  $\Phi$  entre les deux faisceaux, nous utilisons l'interféromètre décrit lors de la partie 2.1.3. Le déphasage est donné par :

$$\Phi = \left\langle \frac{2\pi}{L} \int_0^L \left( \frac{n_o n_e}{\sqrt{n_o^2 \cos^2(\theta)^2 + n_e^2 \sin^2(\theta)^2}} - n_o \right) dz \right\rangle_{xy}. \quad (5.2)$$

L'obtention de cette expression pour  $\Phi$  est décrit dans l'annexe D.  $\langle \cdot \rangle_{xy}$  désigne une moyenne sur la section du faisceau.  $n_o$  et  $n_e$  sont les indices de réfraction ordinaire et extraordinaire<sup>a</sup>. Nous avons introduit l'angle  $\theta$  caractéristique de la direction de la molécule : angle entre  $\vec{n}$  et  $\vec{E}$  (figure 4.8). Comme les fluctuations de  $\varphi$  sont indépendantes de  $\epsilon$ , nous nous attendons à ce qu'elles deviennent négligeables devant les fluctuations de  $\theta$  au voisinage du point critique. La phase  $\Phi$  est mesurée avec une résolution de 24 bits à une fréquence de 1024 Hz.

### 5.1.2 Déphasage et paramètre d'ordre

La transition de Fréedericks se caractérise par une variation de l'angle  $\theta$  en fonction de la valeur de  $\epsilon$ . Le paramètre d'ordre représente une grandeur globale liée à cet angle ou plus précisément à la projection du directeur selon la direction  $\vec{u}_x$ , c'est-à-dire  $n_x$ . Toutefois, pour un cristal liquide, les directions  $+\vec{n}$  et  $-\vec{n}$  sont équivalentes ; prendre la moyenne de  $n_x$  ne suffira donc pas car celle-ci sera nulle. Il est en effet équiprobable que le directeur soit dirigé suivant  $+n_x$  et  $-n_x$ . Nous nous affranchissons de ce problème en considérant le carré de  $n_x$ . Nous définissons alors le paramètre caractérisant la transition comme :

$$\zeta = \frac{2}{L} \left\langle \int_0^L dz (1 - n_x^2) \right\rangle_{xy}. \quad (5.3)$$

La moyenne sur  $x$  et  $y$  représente une moyenne sur une surface d'aire  $\mathcal{A}$ . Pour  $V < V_c$ , c'est-à-dire sous le seuil,  $\zeta$  est de moyenne nulle, et pour  $V \gg V_c$ ,  $\zeta$  sera égal à 2. Dans notre mesure, le déphasage est moyenné sur la section du faisceau laser,  $\mathcal{A} = \pi D^2/4$ . En utilisant l'approximation donnée lors de la section 4.3.2, nous obtenons :

$$\zeta = \frac{1}{\mathcal{A}} \iint_{\mathcal{A}=\pi D^2/4} \theta_0^2(x, y, t) dx dy. \quad (5.4)$$

<sup>a</sup>Pour le 5CB,  $n_o = 1.5309$  et  $n_e = 1.7063$  [93].

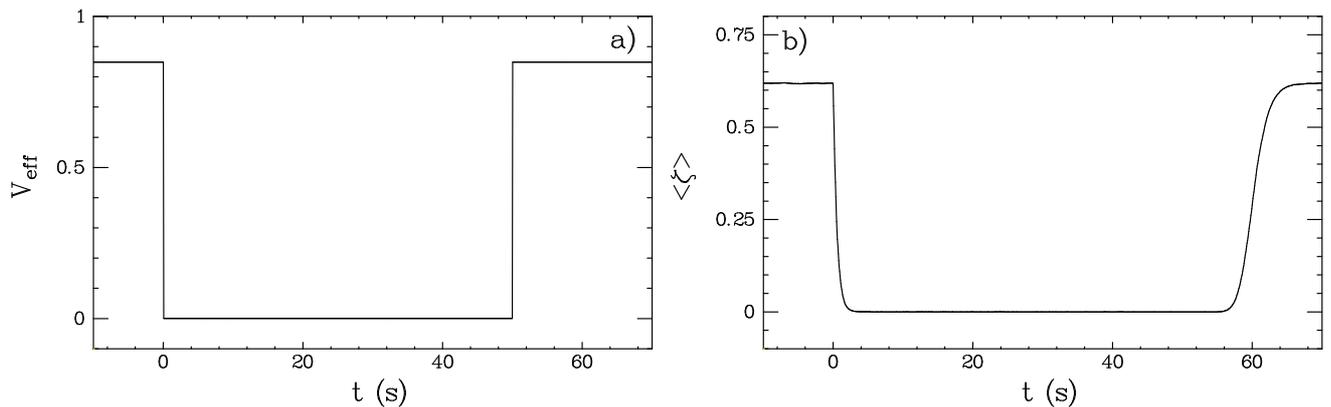


FIG. 5.4 – Le comportement moyen est déterminé de la façon suivante : une tension efficace constante est appliquée  $V_{\text{eff}}$  puis est arrêtée à  $t = 0$  s. Elle est ensuite remise à la même valeur  $V_{\text{eff}}$  au bout d'un certain temps. Le comportement moyen de  $\zeta$  est représenté sur la figure b), permettant une mesure de  $\langle \zeta \rangle$ . Le comportement est réversible.

Les fluctuations du directeur ont été étudiées à la fois théoriquement [90, 91, 94] et expérimentalement [95, 96, 97, 98] pour la transition de Fréedericksz, ce qui nous permet de valider notre montage.

Comme l'avons signalé lors de la partie 4.3.4, la longueur de corrélation diverge quand le paramètre de contrôle  $\epsilon$  tend vers 0. Ainsi les fluctuations de la variable globale vont dépendre du rapport  $D/\xi$  qui définit un nombre effectif de degrés de liberté. Comme nous sommes ici sur une mesure à 2 dimensions :

$$N_{\text{eff}} \propto \left( \frac{D}{\xi} \right)^2. \quad (5.5)$$

Pour finir, il faut relier la grandeur que nous mesurons, le déphasage  $\Phi$ , à la variable globale  $\zeta$ . Dans la limite des petits angles  $\theta$ , limite dans laquelle nous nous plaçons,  $\Phi$  s'exprime comme une fonction affine de  $\zeta$  (annexe D) :

$$\Phi = \Phi_0 \left( 1 - \frac{n_e(n_e + n_o)}{4n_o^2} \zeta \right), \quad (5.6)$$

$$\text{avec } \Phi_0 \equiv \frac{2\pi}{\lambda} (n_e - n_o) L. \quad (5.7)$$

## 5.2 Résultats expérimentaux : comportement statique et dynamique

Nous allons valider le montage en étudiant la valeur moyenne de  $\zeta$  et sa dynamique et comparer les résultats obtenus à la théorie de champ moyen détaillée au chapitre 4.

### 5.2.1 Comportement moyen

Nous allons pour cela réaliser la mesure suivante : la valeur efficace de la tension est maintenue constante  $V_{\text{eff}}$  jusqu'à la date  $t = 0$  puis fixée à 0 par la suite<sup>b</sup>. Au bout d'un certain temps,

<sup>b</sup>Je rappelle que la tension est modulée à haute fréquence, ici 1 kHz (partie 4.2.1).

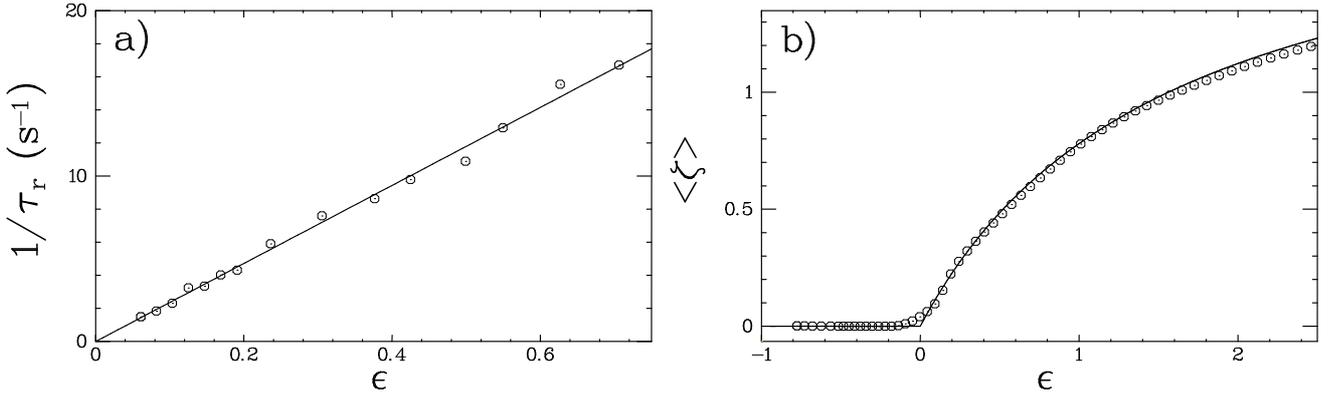


FIG. 5.5 – a) Temps de relaxation en fonction de  $\epsilon$  pour la cellule d'épaisseur  $6.8 \mu\text{m}$ . b) Comportement moyen de  $\zeta$  en fonction de  $\epsilon$  ( $\circ$ ). Le trait plein représente le comportement attendu par le champ moyen.

la tension est remise à  $V_{\text{eff}}$  pour vérifier la réversibilité du processus. Nous enregistrons durant le même temps, le déphasage induit dans la cellule par ces variations de tension (voir figure 5.4). De cette courbe, nous pouvons déduire deux grandeurs intéressantes. La première est la mesure de la phase moyenne d'équilibre, atteinte après la relaxation, en fonction de la tension  $V_{\text{eff}}$ . La seconde information est la mesure du temps de relaxation du paramètre d'ordre  $\zeta$ , pour cela nous mesurons la pente du logarithme de  $\zeta - \zeta(\infty)$  en fonction de  $t$  à la fin de la relaxation vers  $\zeta(\infty)$ , valeur asymptotique de  $\zeta$ . Au début de cette relaxation, la dynamique est contrôlée par les fluctuations ce qui se voit par la convexité de  $\langle \zeta \rangle$  lors du passage de  $0 \text{ V}$  à  $V_{\text{eff}}$ . Nous portons sur la figure 5.4 les résultats obtenus en fonction de  $\epsilon = (V_{\text{eff}}/V_c)^2 - 1$ .

Le comportement de type champ moyen décrit la moyenne de  $\chi$  en fonction de  $\epsilon$  et le temps de relaxation comme :

$$\langle \zeta \rangle = \frac{2\epsilon}{\kappa + \epsilon + 1} \quad \text{et} \quad \tau_r(\epsilon) = \frac{\gamma L^2}{2\pi^2 K_1 \epsilon}. \quad (5.8)$$

Un facteur 2 est apparu par rapport à l'expression établie lors de la partie 4.3.4 car notre mesure concerne une moyenne de  $\theta^2$  et non de  $\theta$ . Pour comparer nos résultats aux prédictions théoriques, nous pouvons utiliser deux approches. La première est de supposer que toutes les données sont connues et de comparer directement aux données expérimentales. La seconde approche consiste à considérer deux inconnues, la valeur du champ critique  $V_c$  et la valeur de la longueur de la cellule  $L$ . Malgré tout le soin apporté lors de la préparation de la cellule, il n'est pas impossible qu'un petit angle soit présent dans le parallélisme et que l'épaisseur de la cellule ne soit ainsi pas uniforme. Même si les angles sont faibles, des écarts importants d'épaisseur peuvent apparaître suivant l'endroit de la cellule sondé par le faisceau laser<sup>c</sup>. La valeur du champ critique doit être indépendante de  $L$ , toutefois nous pouvons la supposer inconnue car les propriétés d'ancrage peuvent modifier cette valeur : si nous observons que celle-ci est peu dépendante de  $L$  cela justifiera la propriété d'ancrage fort.

La mesure de  $V_c$  est réalisée par l'étude du temps de relaxation. Celui-ci doit diverger au seuil. Cela ne sera jamais le cas car expérimentalement il est impossible d'obtenir une telle précision. La plus petite valeur de  $\epsilon$  est donnée par la limite du générateur Agilent 33220A, c'est-à-dire  $\pm 1 \text{ mV}$  pic-pic pour une tension sinusoïdale à  $1 \text{ kHz}$ . Nous utilisons un diviseur de tension en sortie divisant

<sup>c</sup>Un angle d'un centième de degré entraîne une variation de  $1 \mu\text{m}$  sur une distance de  $10 \text{ mm}$ , surface typique de notre cellule.

la tension d'un facteur 8. La précision sur  $\epsilon$  au voisinage du seuil est inférieure à  $5 \cdot 10^{-4}$ . La tension est alors contrôlée par un multimètre Keithley. Nous avons tracé sur la figure 5.5a, la valeur du temps de relaxation en fonction de  $\epsilon$  pour des valeurs proches du seuil. Nous en déduisons ainsi la valeur de la tension critique  $V_c \sim 0.72$  V proche de la valeur théorique  $V_{c,\text{theo}} = 0.74$  V. La pente donne aussi accès à la longueur de la cellule, ici égale à  $6,6 \mu\text{m}$ , proche également de la valeur attendue théoriquement de  $6,8 \mu\text{m}$ .

La valeur moyenne de  $\zeta$  en fonction de  $\epsilon$  est tracée sur la figure 5.5b. Pour les tracer, nous avons utilisé les valeurs de  $L$  et  $V_c$  obtenues précédemment par le temps de relaxation. Nous voyons deux comportements apparaître : pour  $V^2$  inférieur à la valeur critique  $V_c^2$ , la moyenne de  $\zeta$  est nulle ; lorsque la tension dépasse la valeur seuil  $V_c$ , la valeur de  $\zeta$  commence à augmenter. Nous retrouvons le comportement attendu d'une bifurcation supercritique.

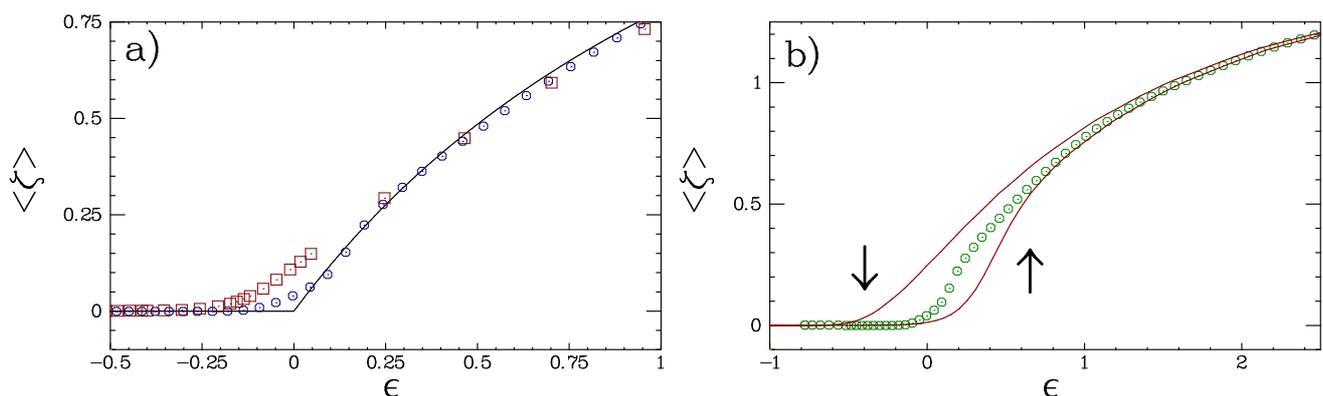


FIG. 5.6 – a) Influence de l'épaisseur de la cellule sur le comportement moyen : une cellule épaisse  $L = 20 \mu\text{m}$  ( $\square$ ) présente une concavité plus importante que dans le cas d'une cellule fine  $L = 6.8 \mu\text{m}$  ( $\circ$ ). Cet effet est caractéristique d'effets de taille finie. b) Phénomène d'hystérésis au voisinage du seuil.

Il apparaît sur la figure une concavité au voisinage du point critique. Cette concavité peut être due à plusieurs effets. Le premier est que la mesure est quadratique en angle, la moyenne de  $\zeta$  fera intervenir la variance des fluctuations. En négligeant l'effet de moyenne sur  $x$  et  $y$ , cela se traduit par :  $\langle \zeta \rangle = \langle \theta_0 \rangle^2 + \langle \delta \theta_0^2 \rangle$ . Comme les fluctuations angulaires divergent en amplitude au voisinage du seuil, cela sera visible sur le comportement moyen. Elle peut également s'expliquer par la présence de défauts d'alignement dans le cristal liquide au niveau de l'ancrage. Elle peut aussi être due à un effet classique en transition de phase : un effet de taille finie. En effet la dérivée de  $\langle \zeta \rangle$  ne va pas diverger car limitée par le paramètre  $(D/\xi)$ , une concavité va ainsi apparaître au niveau du champ critique. Ce dernier effet est présent car la concavité va dépendre de l'épaisseur de la cellule choisie. Il est plus marqué sur des cellules plus épaisses comme on peut le voir sur la figure 5.6. Même si je n'ai pas eu le temps de mener cette étude à terme, il serait intéressant d'étudier l'influence des longueurs  $L$  et  $D$  pour caractériser quantitativement cette concavité. Ce projet va être réalisé dans le cadre d'un stage de M1 à l'été 2008. Cette longueur  $L$  n'a toutefois aucune influence sur la valeur du point critique justifiant ainsi que l'ancrage est fort [90].

Pour finir sur le comportement moyen, je voudrais commenter un phénomène classique en transition de phase. Nous allons appliquer une tension triangulaire telle que :

$$V(t) = \begin{cases} V_{\max} \frac{2t}{\tau_p} \\ V_{\max} \frac{2(\tau_p - t)}{\tau_p} \end{cases} \quad (5.9)$$

La réponse moyenne obtenue est celle de la figure 5.6b. Nous observons ainsi un phénomène d'hystérésis, c'est-à-dire que la montée et la descente sont en retard par rapport au comportement moyen. La boucle d'hystérésis est d'autant plus grande que la pente  $V_{\max}/\tau_p$  est grande à cause de la divergence des temps au point critique.

### 5.2.2 Dynamique des fluctuations

Nous nous intéressons maintenant à la dynamique des fluctuations de  $\zeta$  dans le régime stationnaire, c'est-à-dire après la relaxation à un écart au seuil  $\epsilon$  donné. Nous allons regarder le spectre  $S_\zeta$  des fluctuations de  $\zeta$ . Considérons tout d'abord ce qui se passe loin du seuil.

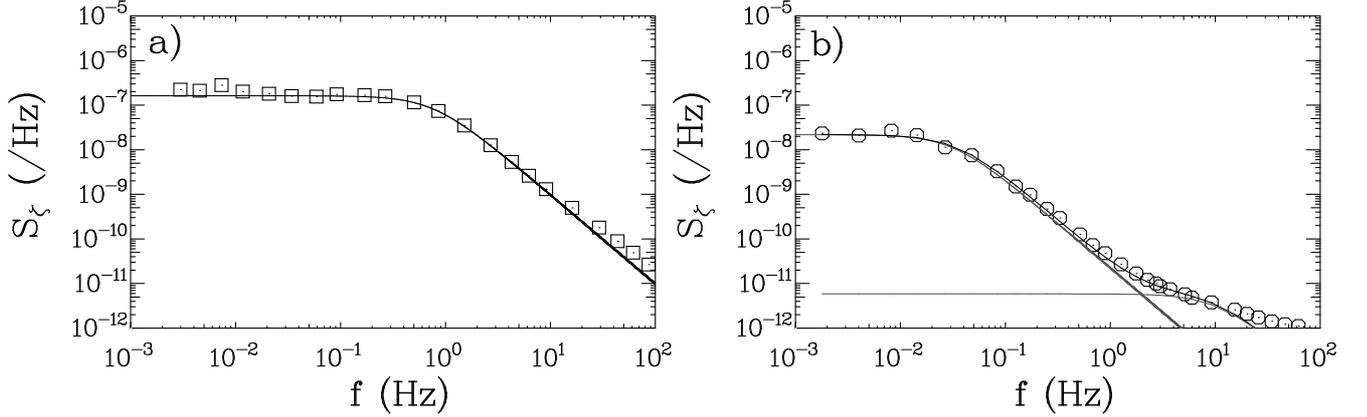


FIG. 5.7 – a) Spectre des fluctuations de  $\zeta$  pour  $\epsilon = 0.16$  ( $\square$ ). La ligne continue représente la modélisation par un spectre lorentzien. b) Spectre des fluctuations de  $\zeta$  pour  $\epsilon = 2 \cdot 10^{-3}$  ( $\circ$ ). Les lignes continues représentent la modélisation par une somme de deux spectres lorentziens.

Le spectre pour une valeur de  $\epsilon = 0.16$  (avec  $V > V_c$ ) est tracé sur la figure 5.7. Nous modélisons ce spectre par un spectre lorentzien en accord avec des mesures expérimentales de diffusion de la lumière réalisée par Galatola *et al* [96, 97] :

$$S_\zeta = \frac{A_\theta(\epsilon)}{1 + (f/f_{c,\theta}(\epsilon))^2}, \quad (5.10)$$

où  $f_{c,\theta}$  désigne la fréquence de coupure du spectre liée au temps de relaxation ( $f_{c,\theta} = 1/(2\pi\tau_r)$ ) et  $A_\theta$  l'amplitude du spectre, liée à l'amplitude des fluctuations. Ces deux quantités sont dépendantes de l'écart au seuil  $\epsilon$ . L'apport principal apporté par notre technique de mesure consiste en la grande précision obtenue jusqu'à de très longs temps d'acquisition, soit jusqu'à une échelle de l'ordre du millihertz. Le bruit de fond de l'interféromètre est largement inférieur au signal provenant des fluctuations thermiques du directeur  $\vec{n}$ . En dessous de cette fréquence, le signal est perturbé par des dérives thermiques des composants de l'interféromètre. Nous filtrons donc le signal passe-haut à une fréquence de 2 mHz pour supprimer toutes les vibrations parasites. Si cela est vrai pour le montage a) de la figure 5.3, le montage b) moins compact ne permet pas une aussi grande précision et il est nécessaire de filtrer à plus haute fréquence.

La dépendance de  $f_{c,\theta}$  avec  $\epsilon$  est absolument identique à celle de  $\tau_r^{-1}$  obtenue au paragraphe précédent et tracée sur la figure 5.5. Concernant la dépendance de  $A_\theta$  en fonction de  $\epsilon$ , il est intéressant de regarder le spectre pour une tension beaucoup plus proche de la tension critique. Le spectre pour une valeur de  $\epsilon = 0.002$  est tracé sur la figure 5.7b. La modélisation par une unique

lorentzienne est correcte à basse fréquence mais n'est plus valable à haute fréquence. La meilleure modélisation est la superposition de deux spectres lorentziens :

$$S_{\zeta} = \frac{A_{\theta}(\epsilon)}{1 + (f/f_{c,\theta}(\epsilon))^2} + \frac{A_{\varphi}(\epsilon)}{1 + (f/f_{c,\varphi}(\epsilon))^2}, \quad (5.11)$$

où  $f_{c,\varphi}$  désigne la fréquence de coupure du second spectre lorentzien et  $S_{\varphi}$  l'amplitude de celui-ci. Nous avons noté l'indice  $\varphi$  car ces fluctuations correspondent aux fluctuations thermiques angulaires dans la direction perpendiculaire à  $\vec{E}$ , fluctuations dont nous avons négligé l'importance dans l'expression de  $\Phi$ . Celles-ci se distinguent à petit  $\epsilon$  et pour des valeurs de  $\epsilon$  négatives, c'est-à-dire pour  $V$  inférieure à la tension critique  $V_c$ . Les valeurs de  $f_{c,\varphi}$  et  $S_{\varphi}$  sont en réalité indépendantes de  $\epsilon$ , correspondant bien à la théorie décrite lors du chapitre précédent sur les fluctuations (les fluctuations de  $\varphi$  sont indépendantes de l'écart au seuil). De plus la valeur de  $f_{c,\varphi}$  donne le temps de relaxation de ces fluctuations, 0.0148 secondes, comparable au temps de relaxation théorique des fluctuations de  $\varphi$ .

Lorsque  $\epsilon$  est positif, les fluctuations de  $\varphi$  n'ont évidemment pas disparu mais la partie  $\theta$  est devenue largement prépondérante devant  $\varphi$  et le spectre est ainsi négligeable  $S_{\varphi} \ll S_{\theta}$ . La variation de  $S_{\theta}$  avec  $\epsilon$  est plus délicate à commenter. En effet, pour une transition de phase, le paramètre d'ordre a des fluctuations dont l'amplitude diverge au seuil. Ce n'est pas le cas ici. En effet sur la figure 5.7, on voit clairement que l'amplitude du spectre pour  $\epsilon = 0.002$  est inférieure à l'amplitude du spectre pour  $\epsilon = 0.016$ . Considérons séparément les comportements  $\epsilon < 0$  et  $\epsilon > 0$ . Pour  $\epsilon < 0$ , la variance des fluctuations croît bien avec  $\epsilon$ . Lorsque l'on dépasse le seuil, la variance des fluctuations continue toutefois à augmenter et cela de manière très importante. Nous donnons ici une interprétation simple de ce phénomène. Si l'on reprend l'expression de  $\zeta$ , on remarque que celle-ci est quadratique en angle  $\theta_0$ . Or pour  $\epsilon > 0$ , la moyenne de  $\theta_0$  n'est plus égale à 0 mais croît avec  $\epsilon$ . Ainsi les fluctuations de  $\zeta$  vont dépendre de cette valeur moyenne. En supposant que le système est uniforme (en négligeant la moyenne sur  $x$  et  $y$ ) :

$$\begin{aligned} \delta\zeta &\equiv \zeta - \langle \zeta \rangle, \\ &= 2\langle \theta_0 \rangle \delta\theta_0 + \delta\theta_0^2 - \langle \delta\theta_0^2 \rangle. \end{aligned} \quad (5.12)$$

Les fluctuations de  $\zeta$  vont ainsi dépendre à la fois de la valeur moyenne angulaire  $\theta_0$  qui grandit avec  $\epsilon$  et des fluctuations angulaires  $\delta\theta_0$  qui décroissent avec  $\epsilon$ . Les quantités sont de plus moyennées sur la section  $\mathcal{A}$  du faisceau. À cause de ce comportement mélangeant moyenne et fluctuations, il est difficile de prédire quel doit être le sens de variation de la variance du système et de ce fait l'amplitude des fluctuations.

## 5.3 Distributions de probabilité

Nous en venons maintenant au point principal de ce chapitre, à savoir les distributions de probabilité de  $\zeta$ . Pour pouvoir comparer les données entre elles, nous traçons les distributions de la variable normalisée  $y$  définie comme  $y = \frac{\zeta - \langle \zeta \rangle}{\sigma}$  où  $\sigma^2$  est la variance de  $\zeta$ . Les distributions sont obtenues lors de longues expériences de plus de 3 heures pour avoir de bonnes statistiques.

### 5.3.1 Forme de la distribution

Pour des valeurs de  $\epsilon$  élevées, la distribution de  $y$  est une gaussienne comme on peut le voir sur la figure 5.8a) pour une valeur de  $\epsilon = 0.16$ . Ce comportement est valable que  $\epsilon$  soit positif ou

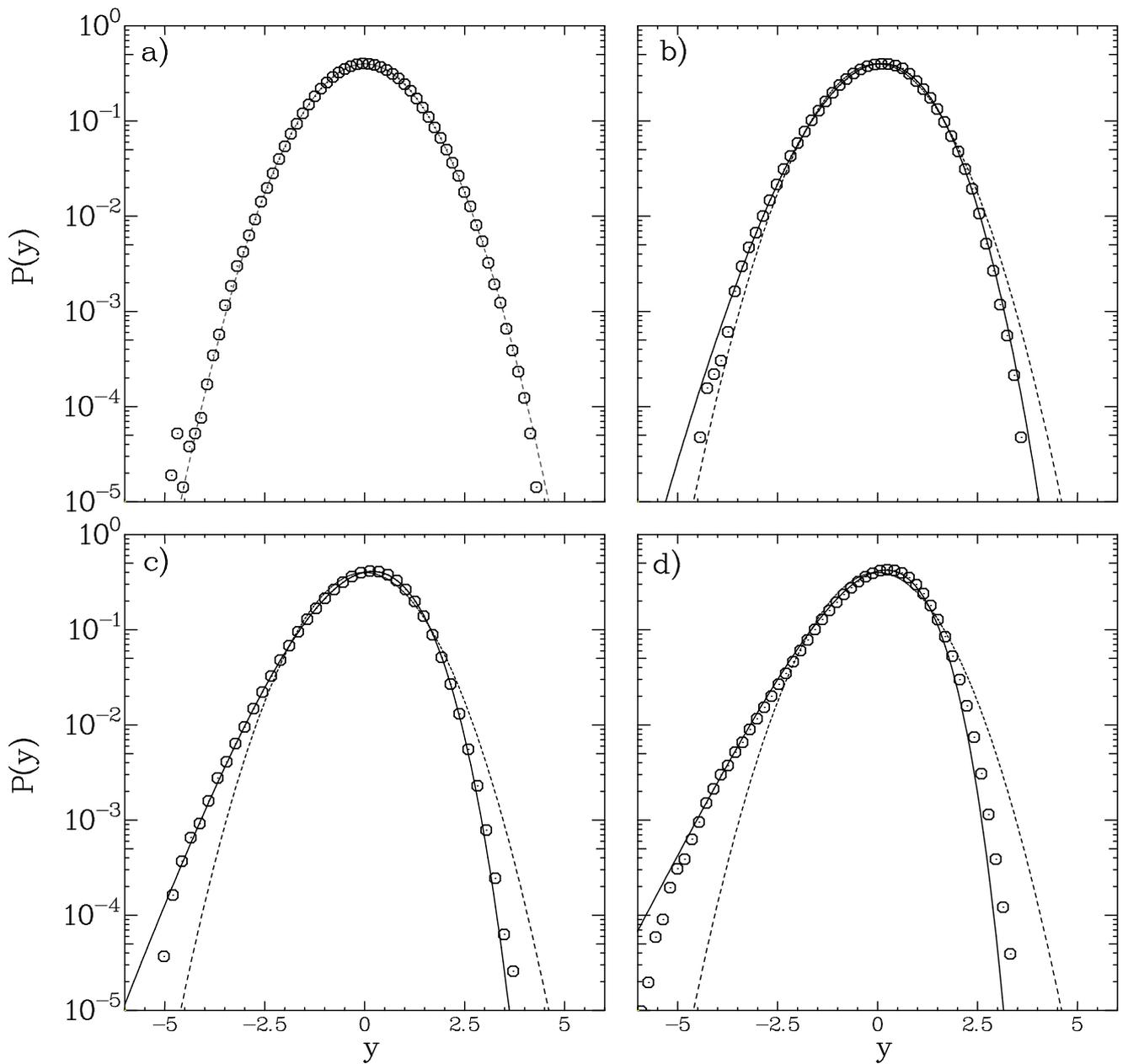


FIG. 5.8 – a) b) c) et d) Distributions de  $y = \frac{\zeta - \langle \zeta \rangle}{\sigma}$  pour des écarts au seuil de  $\epsilon = 0.16$ ,  $0.008$ ,  $0.004$  et  $0.002$  respectivement. La ligne pointillée représente la distribution gaussienne. Pour les figures b), c) et d), les lignes continues sont les distributions Gumbel Généralisées avec comme paramètre libre  $a = 23.5$ ,  $6.6$  et  $2.95$ .

négatif. Regardons ce qui se passe lorsque  $\epsilon$  tend vers 0. Nous avons tracé les distributions de  $y$  pour  $\epsilon = 0.008$ ,  $\epsilon = 0.004$  et  $\epsilon = 0.002$ . Nous observons que ces distributions de probabilité ne sont pas gaussiennes lorsque l'on se rapproche du point critique. Les événements négatifs ont alors une probabilité supérieure au cas gaussien, l'aile semble également tendre vers une exponentielle. Au contraire les événements positifs sont plus rares que dans le cas gaussien. Cette observation est en accord avec la forme générale décrite par une Gumbel Généralisée (GG, partie 4.1.2). Nous allons donc chercher à modéliser nos données par une distribution, notée  $P_a$  :

$$P_a(y) = K_a \exp \{ -a [b_a(y - s_a) - \exp(-b_a(y - s_a))] \} . \quad (5.13)$$

Comme  $b_a$ ,  $s_a$ , et  $K_a$  sont données une fois la valeur moyenne fixée à 0 et la variance fixée à 1, le seul paramètre libre de la distribution est alors la valeur de  $a$ .

Sur la figure 5.8, nous voyons de plus que lorsque l'on se rapproche du seuil, la distribution de  $y$  s'éloigne de plus en plus de la gaussienne, et notamment elle devient de plus en plus asymétrique. Une bonne mesure de cette asymétrie est donc le moment d'ordre 3, appelé skewness, défini comme :  $\gamma \equiv \langle y^3 \rangle$ . Théoriquement, pour une distribution Gumbel Généralisée,  $\gamma$  est lié au paramètre libre  $a$  par :

$$\langle y^3 \rangle = - \frac{\frac{d^3 \ln \Gamma(a)}{da^3}}{\left( \frac{d^4 \ln \Gamma(a)}{da^4} \right)^{3/2}} \sim - \frac{1}{\sqrt{a}} . \quad (5.14)$$

Nous obtenons ainsi par inversion la valeur de  $a$  et nous la reportons dans l'expression de la Gumbel Généralisée. Nous trouvons ainsi  $a = 2.95$  pour  $\epsilon = 2 \cdot 10^{-3}$ ,  $a = 6.6$  pour  $\epsilon = 4 \cdot 10^{-3}$  et  $a = 23.5$  pour  $\epsilon = 8 \cdot 10^{-3}$ . Nous avons superposé la modélisation par une Gumbel Généralisée aux résultats expérimentaux. L'accord entre les deux est bon. Comme il est souligné dans la thèse de Maxime Clusel [79], l'accord entre la distribution mesurée réellement et une distribution Gumbel Généralisée est uniquement approximatif mais correct dans une échelle d'amplitudes de fluctuations correspondant à la fenêtre accessible expérimentalement, c'est-à-dire  $\pm 5 \sigma$ .

### 5.3.2 Nombre de degrés de liberté effectifs

Nous allons maintenant chercher à interpréter physiquement le paramètre  $a$  de la distribution Gumbel Généralisée. Le paramètre d'ordre  $\zeta$  est la moyenne spatiale d'une quantité positive, c'est-à-dire :

$$\zeta = \langle \theta_0^2 \rangle_{xy} . \quad (5.15)$$

En ce sens, une distribution de type  $\chi^2$  pourrait modéliser la distribution asymétrique obtenue :

$$P_k(\zeta) = \frac{1}{2^{k/2} \Gamma(k/2)} \zeta^{k/2-1} e^{-\zeta/2} \quad \text{pour } \zeta \text{ positif} . \quad (5.16)$$

Cette distribution est caractérisée par un unique paramètre libre  $k$  ayant une interprétation physique simple : le nombre de degrés de liberté effectifs. Sur la figure 5.9, une modélisation par une loi  $\chi^2$  est proposée. Il n'existe aucun paramètre permettant de modéliser correctement à la fois les événements positifs et les événements négatifs. Les distributions de type Gumbel Généralisée présentent une bien meilleure concordance avec les résultats expérimentaux. La question posée ici est : peut-on interpréter  $a$  comme un nombre de degrés de liberté effectifs, par analogie avec la loi  $\chi^2$  ? De manière à interpréter ce genre de distribution, considérons l'évolution de  $\gamma = -1/\sqrt{a}$  avec l'écart au seuil  $\epsilon$  représentée sur la figure 5.10. La skewness est négative et tend vers 0 lorsque  $\epsilon$

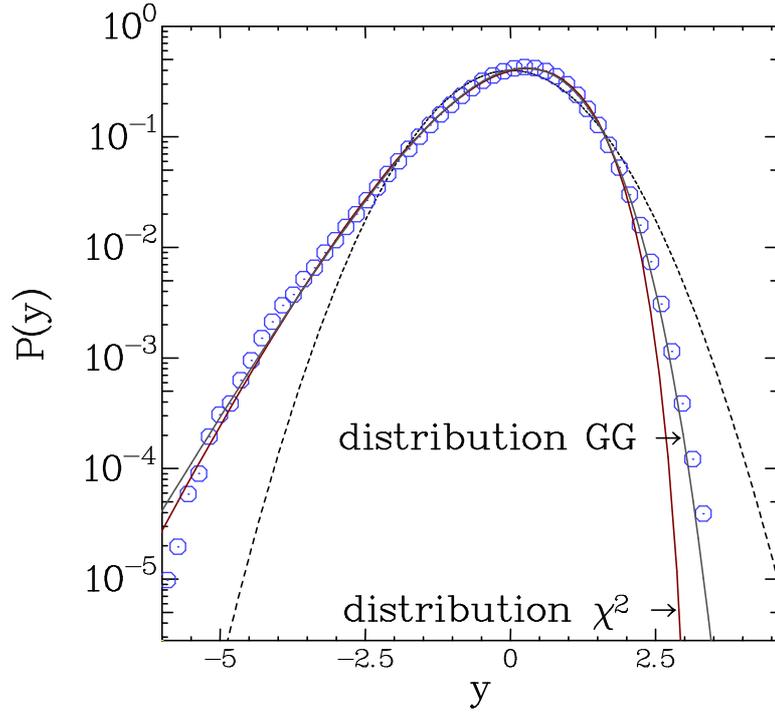


FIG. 5.9 – Distribution de  $y$  pour  $\epsilon = 0.002$ . Les lignes continues représentent les modélisations par une distribution Gumbel Généralisée et par une distribution  $\chi^2$ . La ligne pointillée est la modélisation gaussienne.

grandit, c'est-à-dire lorsque la distribution tend vers une gaussienne, comportement obtenu pour  $\epsilon > 0.03$ . Nous avons tracé  $\gamma^{-1}$  comme fonction de  $\epsilon$  et nous avons alors obtenu un comportement linéaire, signifiant que l'évolution de la skewness est décrite par une loi telle que :

$$\gamma^{-1} = p + q\epsilon = -\sqrt{a}, \quad (5.17)$$

où la mesure donne  $p = -0.51$  et  $q = -521$ .

Une variable importante est la longueur de corrélation du paramètre d'ordre  $\zeta$  dans le plan  $(x, y)$ . Pour compter le nombre de domaines statistiquement indépendants, cette longueur doit être comparée au diamètre de la section du faisceau laser incident permettant de sonder un échantillon, c'est-à-dire qu'il faut comparer  $\xi$  à  $D$ . L'évolution de  $\xi$  est donnée par  $\xi = L/\sqrt{\epsilon}$ , ainsi à  $\epsilon = 0.002$ , la longueur de corrélation est égale à  $47 \mu\text{m}$  et donc égale à  $D/3$ . En d'autres mots, le laser va détecter un petit nombre de domaines statistiquement indépendants, ce qui est cohérent avec les prédictions théoriques dans le cas du modèle XY [77]. Le nombre de degrés de liberté effectifs du système est donné par le rapport entre la taille du domaine  $D$  et la longueur de corrélation  $\xi$  tel que :  $N_{\text{eff}} = D/\xi \propto \sqrt{\epsilon}$ . Nous obtenons ainsi que le paramètre libre de la distribution Gumbel Généralisée joue le même rôle que  $k$  dans le cas de la distribution  $\chi^2$  : il mesure le nombre de degrés de liberté effectifs du système [77, 99]. La loi que nous obtenons est la suivante :

$$\gamma^{-1} = p + \tilde{q}N_{\text{eff}}^2. \quad (5.18)$$

Cette loi est analogue à celle obtenue théoriquement dans le cas du modèle XY où le paramètre  $a$

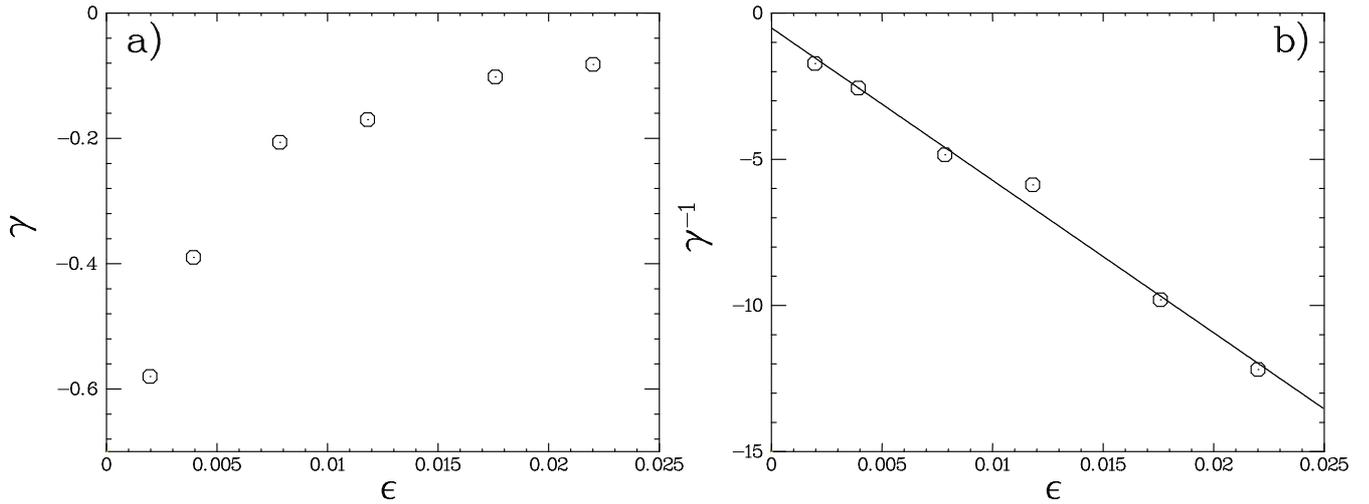


FIG. 5.10 – a) Évolution de la skewness,  $\gamma = -1/\sqrt{a}$ , en fonction de l'écart au seuil  $\epsilon$ . b) Évolution de l'inverse de  $\gamma$  en fonction de  $\epsilon$ . Le comportement est alors linéaire.

était donné par :

$$a = \frac{\pi}{2} \left[ 1 + \left( \frac{L}{2\pi\xi} \right)^2 \right],$$

$$\text{d'où } \gamma^{-1} = -\sqrt{a} = -\frac{2}{\pi} \left[ 1 + \left( \frac{N_{\text{eff}}}{2\pi} \right)^2 \right]^{1/2} \sim -\frac{2}{\pi} \left[ 1 + \frac{1}{2} \left( \frac{N_{\text{eff}}}{2\pi} \right)^2 \right], \quad (5.19)$$

dans le cas où  $N_{\text{eff}}/2\pi$  reste petit devant 1. La dépendance de  $a$  obtenue en termes de  $N_{\text{eff}}$  est donc proche de celle obtenue expérimentalement, cependant les coefficients exacts dépendent du système.

Ainsi si on augmente l'épaisseur de la cellule, comme la longueur de corrélation augmente avec l'épaisseur de la cellule, pour une même valeur de  $\epsilon$ , le nombre de degrés de liberté effectifs décroît avec l'épaisseur de la cellule. Le caractère non-gaussien sera donc visible pour de plus grandes valeurs de  $\epsilon$ . Nos mesures sur la cellule plus épaisse semblent être en accord avec cette remarque. Toutefois nous nous sommes alors heurtés à un second problème. Si en prenant une cellule plus large, on augmente la longueur de corrélation, on augmente également le temps de relaxation (proportionnel à  $L^2$ ). La mesure doit alors être réalisée sur des durées beaucoup plus longues si l'on veut espérer résoudre correctement la distribution. De plus, il est nécessaire de résoudre les fluctuations jusqu'à des fréquences beaucoup plus basses. On va ainsi atteindre les limites de résolution de notre système. La cellule de  $6.6 \mu\text{m}$  fut donc le meilleur compromis pour réaliser la mesure.

### 5.3.3 Effet du filtrage

Comme nous venons de le voir, pour une cellule plus épaisse, la fréquence de coupure du spectre lorentzien diminue et il est ainsi plus difficile avec notre fréquence de filtrage d'observer les distributions Gumbel Généralisée. Cette remarque suggère alors une dépendance de la distribution avec le nombre de modes lents, c'est-à-dire le nombre de petites fréquences que nous laissons passer par

filtrage passe-haut. Les mesures réalisées jusqu'à présent sur la transition de Fréedericksz n'avaient pas pu mettre en évidence cet effet. Une explication est la limite de résolution à basse fréquence que nous avons fortement améliorée dans notre système de mesure par rapport aux expériences rapportées dans la littérature. Sur la figure 5.11, nous avons représenté l'évolution de la distribution de  $\zeta$  en fonction de différentes fréquences de filtrage. Nous voyons que lorsque la fréquence de filtrage augmente, la distribution perd de plus en plus sa nature non gaussienne. Nous avons tracé sur la figure 5.12, l'évolution de la skewness en fonction de la fréquence de filtrage. Les modes lents sont ceux qui sont responsables du comportement non-gaussien, le caractère gaussien étant retrouvé lorsque  $f_{\text{HP}} > 10f_c \approx 0.1$  Hz. Ces résultats expérimentaux indiquent que ce sont les modes lents, de fréquence inférieure à la fréquence de coupure qui sont responsables du caractère non-gaussien de la distribution. Une telle courbe justifie également la difficulté d'observer ce type de distribution pour des cellules plus épaisses. Comme leur temps de relaxation varie en  $L^2$ , la fréquence de coupure du spectre des fluctuations diminue énormément. On sort ainsi assez rapidement du domaine de résolution fréquentielle de notre expérience. Notre étude se porte sur des effets temporels. Une étude similaire théorique a été menée sur le filtrage spatial où il est montré que ce sont les modes de grandes longueurs d'onde qui sont responsables du caractère non-gaussien de la distribution [88, 78].

L'inverse de la skewness,  $\gamma^{-1}$ , évolue quant à lui linéairement avec la fréquence du filtrage (voir figure 5.12b) c'est-à-dire :

$$\gamma^{-1} = p_1 + q_1 \frac{f_{\text{HP}}}{f_c} \quad (5.20)$$

D'après la théorie de champ moyen, il existe une relation temps-espaces :

$$\tau_r \propto \epsilon \propto \xi^2 \quad (5.21)$$

Lorsque l'on supprime les basses fréquences, nous supprimons également, d'après l'expression théorique du spectre des fluctuations, les grandes longueurs d'onde. On diminue ainsi par le filtrage la longueur de corrélation du système :  $\xi \propto 1/f_{\text{HP}}^{1/2}$ . Le nombre de degrés de liberté effectifs va donc augmenter tel que :  $N_{\text{eff}} \propto f_{\text{HP}}^{1/2}$ . Par cette analogie simple tirée de l'approche de champ moyen, nous retrouvons une loi linéaire en  $N_{\text{eff}}^2$ .

## 5.4 Conclusion

Notre étude présentée ici propose la mesure du paramètre d'ordre lors de la transition de Fréedericksz, bifurcation supercritique analogue à une transition de phase du second ordre. Notre protocole expérimental nous permet d'obtenir une très bonne résolution jusqu'à de très basses fréquences, améliorant ainsi les mesures existantes à ce jour sur ce système. Nous avons étudié la statistique des fluctuations du paramètre d'ordre lorsque l'on se rapproche du point critique. La distribution s'éloigne notablement d'une gaussienne. Nous avons modélisé cette distribution par une distribution Gumbel Généralisée par analogie avec les études existantes à ce jour sur les transitions de phase du second ordre dans le modèle XY. L'interprétation de cette distribution peut être faite en termes de degrés de liberté effectifs. Il est important pour finir de souligner que ce sont les modes lents qui sont responsables de ce caractère non gaussien.

Il reste toutefois des questions en suspens. Il serait intéressant de réaliser une mesure plus quantitative de  $a$  en fonction du diamètre du faisceau pour confirmer par une seconde méthode notre approche. Nous pouvons également nous questionner sur les valeurs reliant  $a$  au nombre de degrés de liberté effectifs : peut-on prédire leur valeur ? Quelle en est l'interprétation ? Il faudrait pour

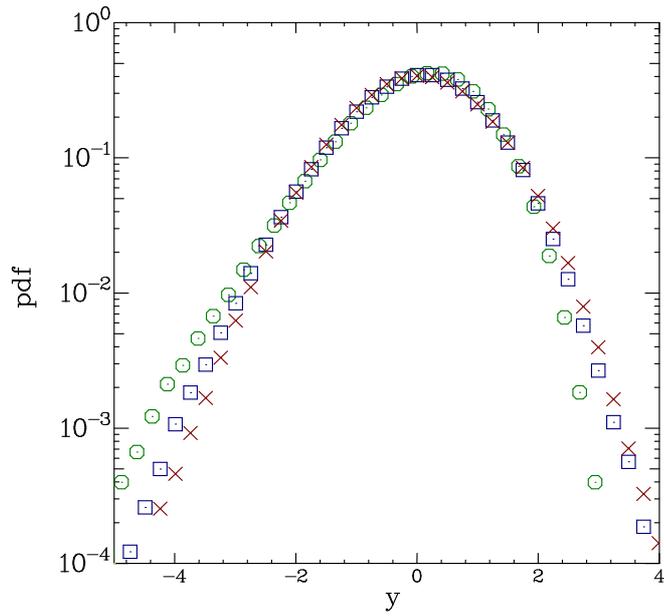


FIG. 5.11 – Distributions de  $y$  filtré passe-haut à des fréquences de 2 mHz ( $\circ$ ), 30 mHz ( $\square$ ) et 0.1 Hz ( $\times$ ).

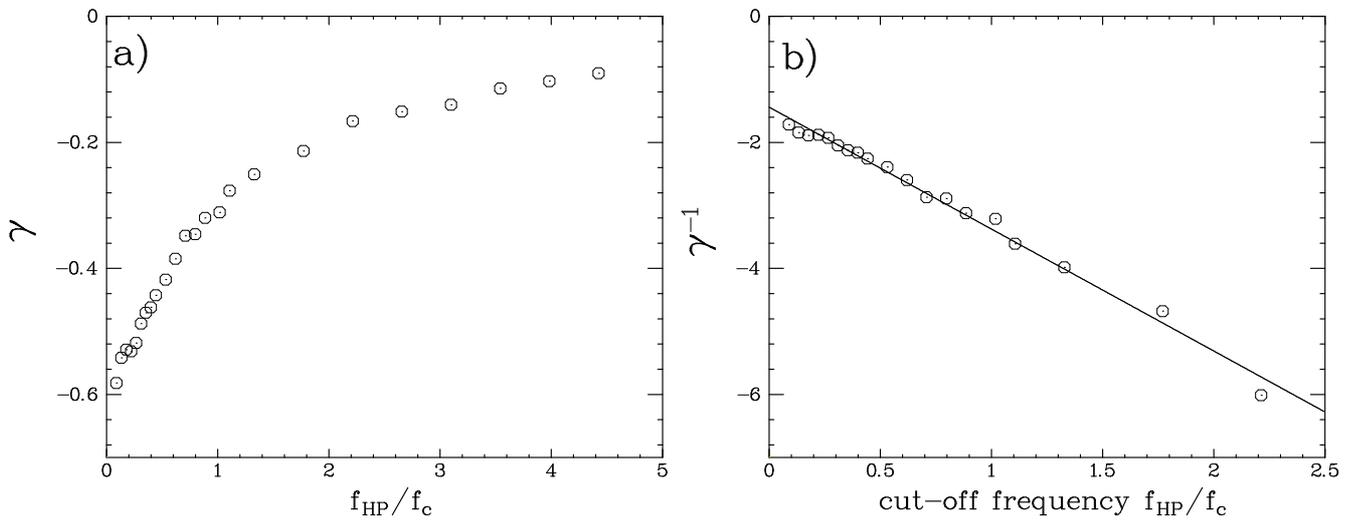


FIG. 5.12 – a) Évolution de la skewness,  $\gamma$ , en fonction de la fréquence du filtre passe-haut appliqué,  $f_{HP}/f_c$ . b) Évolution de l'inverse de  $\gamma$  en fonction de  $f_{HP}/f_c$ .

cela modifier différents paramètres du cristal liquide pour déterminer lesquels interviennent. Pour finir que se passe-t-il pour la distribution lorsque la longueur de corrélation dépasse le diamètre du faisceau ? Cela permettrait de réaliser la mesure à l'intérieur d'un domaine unique et d'en déduire la distribution. Cela pourrait correspondre à une seconde limite pour la distribution Gumbel Généralisée, c'est-à-dire que la distribution mesurée s'éloignerait du modèle sans se rapproche, *a priori*, d'une gaussienne.

# Chapitre 6

## Vieillessement au point critique

Après nous être intéressés à la statistique des fluctuations du paramètre d'ordre au voisinage d'un point critique, nous allons étudier sa dynamique, ou plus précisément, sa relaxation au point critique. Ce travail est inspiré de différents travaux théoriques existant sur ce sujet concernant le modèle XY [100, 101, 102, 103]. Comme nous l'avons montré précédemment, le temps de relaxation du paramètre d'ordre diverge lorsque l'écart au seuil diminue. Ainsi si un opérateur externe réalise une trempe au point critique, c'est-à-dire en faisant passer instantanément le paramètre de contrôle d'une valeur de  $\epsilon > 0$  à une valeur de  $\epsilon = 0$ , la relaxation du paramètre d'ordre ne sera plus exponentielle mais algébrique. Le système sera alors dans un état transitoire hors-équilibre. Dans cette situation, les propriétés physiques du système peuvent évoluer dans le temps. Ce phénomène est appelé "vieillessement". Cette dénomination est utilisée par analogie avec les phénomènes de transition vitreuse où la dynamique est extrêmement lente [66].

## 6.1 Phénomène de vieillissement

### 6.1.1 Violation du théorème de Fluctuation-Dissipation

Pour être un peu plus précis, nous allons étudier ici la transition entre deux états d'équilibre. Le premier est défini par le paramètre de contrôle  $\epsilon_0 > 0$ . À  $t = 0$ , nous changeons instantanément cette valeur en la fixant à 0. Cette procédure est appelée trempe par analogie avec les systèmes vitreux. Lorsque le système quitte l'état d'équilibre initial, il va relaxer vers un second état d'équilibre. Durant cette transition, les quantités dépendent explicitement du temps  $t_w$  écoulé depuis la trempe et appelé âge du système. Le système ne sera ainsi pas dans un état stationnaire et il va perdre la propriété d'invariance par translation dans le temps. Ce caractère sera particulièrement marqué sur les fonctions à deux temps. Notamment, les fonctions de corrélations et les fonctions de réponse vont dépendre à la fois de  $t$  et de  $t_w$  ( $t > t_w > 0$ ) :

$$C(t, t_w) = \langle a(t)a(t_w) \rangle \quad (6.1)$$

$$\text{et } \chi(t, t_w) = \frac{\delta a(t)}{\delta h(t_w)}, \quad (6.2)$$

où  $h$  désigne le champ conjugué du paramètre d'ordre  $a$  (voir partie 1.3). Lorsque le système est à l'équilibre thermodynamique, ces deux quantités sont reliées par le Théorème de Fluctuation-Dissipation :

$$\chi(t, t_w) = \frac{1}{k_B T} \frac{\partial C(t, t_w)}{\partial t_w}. \quad (6.3)$$

Durant une phase de vieillissement, le théorème de Fluctuation-Dissipation est généralisé sous la forme suivante :

$$\chi(t, t_w) = \frac{X(t, t_w)}{k_B T} \frac{\partial C(t, t_w)}{\partial t_w}, \quad (6.4)$$

où le facteur  $X$  est appelé taux de fluctuation-dissipation et représente une mesure de l'écart par rapport à la dynamique d'équilibre ( $X_{\text{équilibre}}(t, t_w) = 1$ ). Le rapport  $T/X$  peut être interprété comme une température effective [104]. Pour plus de détails, on pourra se référer à la revue [105].

### 6.1.2 Principe de l'expérience

Notre expérience est identique à celle du chapitre 5. La mesure est celle du déphasage engendrée par la cellule de cristaux liquides sur une lumière polarisée. Le paramètre d'ordre est relié à l'angle du directeur d'une molécule dans le plan (direction de l'ancrage – direction du champ électrique) :

$$\zeta = \langle \theta_0^2 \rangle_{xy}. \quad (6.5)$$

Dans un premier temps, pour éviter de tenir compte des effets de taille finie, il est plus approprié de choisir un faisceau large ou une cellule fine.

Le principe de la mesure est donné sur la figure 6.1. Après avoir attendu que le système ait relaxé dans un état d'équilibre caractérisé à  $\epsilon = \epsilon_0$  par une valeur  $\langle \zeta_0 \rangle$ , l'expérimentateur impose, à  $t = 0$ , une valeur de  $\epsilon$  proche de 0 ; on dit qu'on effectue une trempe par analogie avec une variation de température. Le principal avantage de notre mesure par rapport aux mesures sur les systèmes vitreux est le temps d'un cycle. En effet, le temps de relaxation diverge au point critique et est environ 100 fois plus grand que dans les cas loin du point critique. Ainsi, les temps au voisinage du point critique atteignent des valeurs proches de 10 secondes. Il sera ainsi facile de réaliser des

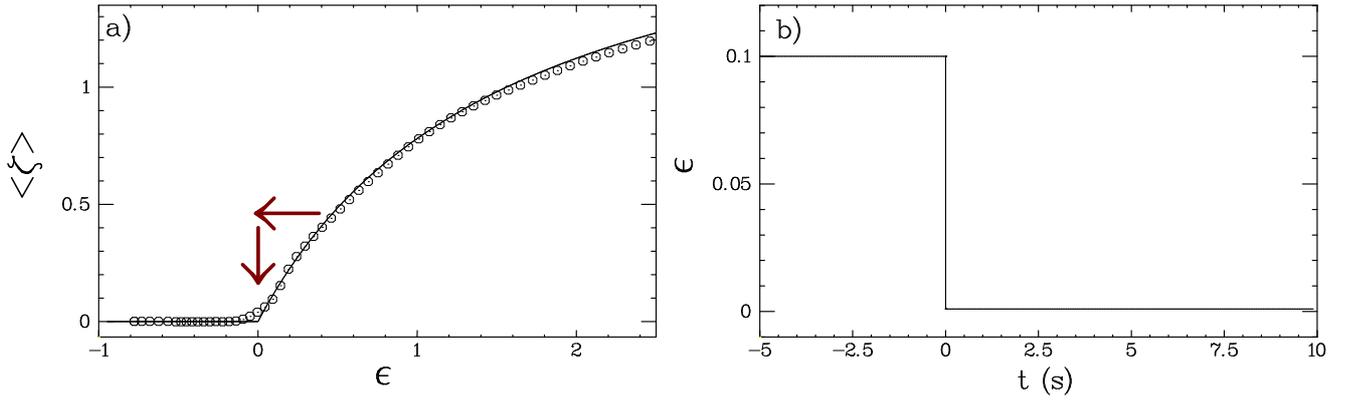


FIG. 6.1 – a) Moyenne du  $\zeta$  en fonction de  $\epsilon$ . Les flèches représentent le principe de la trempe. Le système est dans un état d'équilibre caractérisé par une valeur non nulle,  $\zeta_0$ . À la date  $t = 0$  on modifie instantanément la valeur de  $\epsilon$  pour la fixer à 0. b) Motif temporel d'un cycle en  $\epsilon$  associé.

cycles d'une durée totale de 50 secondes et de répéter ce cycle un grand nombre de fois, réalisant ainsi des moyennes d'ensemble. Le motif est représenté sur la figure 6.1b.

Expérimentalement, il est normal compte tenu de l'imprécision sur la tension (erreur sur  $\epsilon$  de  $10^{-3}$ ), de ne pas se placer exactement au point critique. La trempe est alors effectuée vers une valeur de  $\epsilon$  égale à 0.002, c'est-à-dire proche du point critique, zone où les temps de relaxation sont les plus importants. La réponse moyenne de  $\zeta$  à une telle trempe est représentée sur la figure 6.2 dans deux échelles (log-lin) et (log-log). Notre montage nous permet de suivre l'évolution de la phase moyenne sur 4 ordres de grandeur. Différents comportements apparaissent suivant les temps :

- Pour les temps longs ( $t > 1$  s), le comportement est exponentiel;
- Pour les temps très courts ( $t < 0.1$  s), la réponse est constante égale à  $\langle \zeta(0) \rangle$ ;
- pour  $0.1 \text{ s} < t < 1 \text{ s}$ , le comportement est très proche d'une loi de puissance tel que :  $\langle \zeta(t) \rangle \propto 1/t$ .

C'est durant cette dernière phase qu'existe l'analogie avec les relaxations lentes dans les phénomènes de transition vitreuse. Nous nous attendons ainsi à des phénomènes de vieillissement durant une trempe proche du point critique.

## 6.2 Approche théorique

Nous allons interpréter les résultats précédents à partir de l'équation de Landau pour l'angle  $\theta_0$  (voir partie 4.3.4, avec  $\eta \equiv \eta_z$ ). Nous avons négligé les dérivées par rapport aux directions transverses  $x$  et  $y$  :

$$\tau_0 \frac{\partial \theta_0}{\partial t} = \epsilon \theta_0 - \frac{1}{2}(\kappa + \epsilon + 1)\theta_0^3 + \eta,$$

avec  $\langle \eta(t) \rangle = 0$  et  $\langle \eta(t')\eta(t'') \rangle = 2 \frac{k_B T \tau_0^2}{\gamma \mathcal{A} L} \delta(t'' - t')$ . (6.6)

L'expression théorique du comportement moyen pour  $\epsilon > 0$  est donnée par :

$$\langle \theta_0(t) \rangle^2 = \frac{\langle \theta_0(\infty) \rangle^2}{1 + \left( \frac{\langle \theta_0(\infty) \rangle^2}{\langle \theta_0(t=0) \rangle^2} - 1 \right) \exp\left(-\frac{2\epsilon t}{\tau_0}\right)},$$
 (6.7)

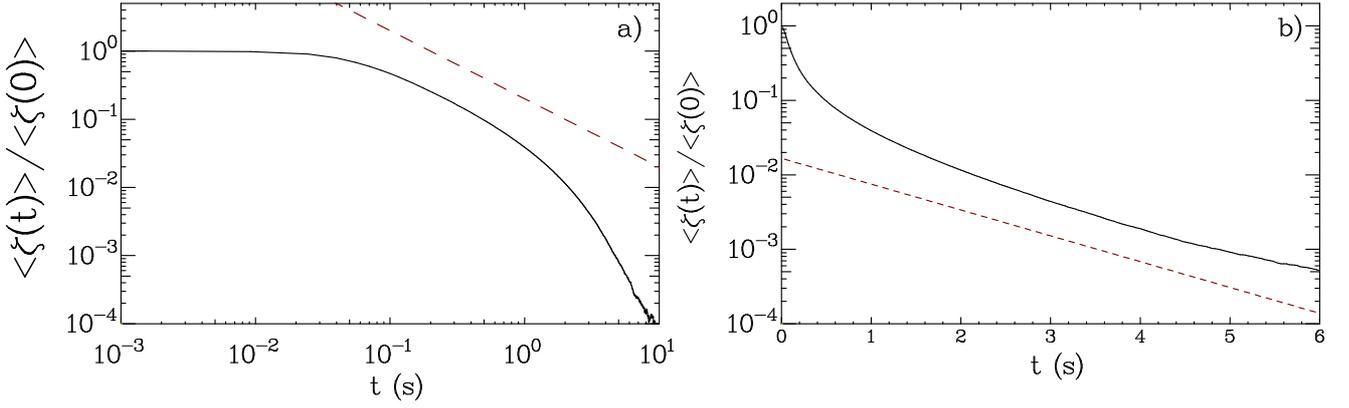


FIG. 6.2 – a) Logarithme de la réponse du système  $\ln(\langle \zeta \rangle / \langle \zeta(0) \rangle)$  en fonction du logarithme du temps,  $\ln t$ . La ligne pointillée est une droite de pente 1. b) Logarithme de la réponse du système  $\ln(\langle \zeta(t) \rangle / \langle \zeta(0) \rangle)$  en fonction du temps  $t$ . La ligne pointillée est la modélisation de la partie finale ( $t > 1$ ) décalé arbitrairement en ordonnée.

où  $\langle \theta_0(t = 0) \rangle$  est la valeur initiale de l'angle caractérisant l'état d'équilibre à  $t < 0$  et  $\langle \theta_0(\infty) \rangle$  est la valeur asymptotique, c'est-à-dire  $\langle \theta_0(\infty) \rangle = \sqrt{2\epsilon / (\kappa + \epsilon + 1)}$ . Considérons le cas où  $\epsilon$  est proche de 0. Cette équation théorique est cohérente avec l'observation expérimentale. En effet, nous pouvons distinguer des régimes différents suivant les temps :

–  $t < \tau_0 / (2\epsilon)$ , le comportement moyen est donné par<sup>a</sup> :

$$\langle \theta(t) \rangle^2 = \frac{\tau_0}{\kappa + 1} \frac{1}{(\tau_m + t)}, \quad (6.8)$$

où le temps  $\tau_m$  est égal à  $\tau_0 / ((\kappa + 1)\langle \theta(t = 0) \rangle^2)$ . Pour des temps suffisamment longs, c'est-à-dire  $t \gg \tau_m$ , le comportement a une relaxation algébrique,  $\langle \theta(t) \rangle^2 \propto t^{-1}$ . En ce sens, la valeur de  $\langle \theta(t = 0) \rangle$  n'affecte que les corrections sur la convergence vers ce comportement qui ne sera visible que si  $\tau_m < \tau_0 / (2\epsilon)$ . On retrouve ainsi le comportement observé expérimentalement pour  $t < 1$  s.

–  $t > \tau_0 / (2\epsilon)$ , le comportement moyen est donné par<sup>b</sup> :

$$\langle \theta(t) \rangle^2 = \langle \theta_0(\infty) \rangle^2 [1 + \exp(-2\epsilon t / \tau_0)]. \quad (6.9)$$

On retrouve bien le comportement exponentiel à temps long.

### 6.2.1 Trempe au point critique

Étudions tout d'abord la relaxation au point critique lorsque  $\epsilon$  est strictement égal à 0. La relaxation au point critique est, dans ce cas, algébrique à tout temps. Les fonctions d'auto-corrélation et de réponse peuvent alors se calculer analytiquement à partir de l'équation de Landau (équ. 6.6) [106, 107].

<sup>a</sup>Le terme  $\epsilon \langle \theta_0(\infty) \rangle^2$  est d'ordre 2 en  $\epsilon$ .

<sup>b</sup>Le terme  $\langle \theta_0(\infty) \rangle^2 / \langle \theta_0(t = 0) \rangle^2$  est négligeable devant 1.

### Fonction de réponse

Le champ conjugué à  $\theta_0$  est noté  $h$ , c'est-à-dire que l'énergie libre contient un terme supplémentaire  $F = h\theta_0$ . La réponse  $\chi(t, t_w)$  est obtenue en appliquant au système une impulsion de hauteur  $h_0$  à la date  $t_w$ ,  $h(t) = h_0\delta(t - t_w)$ . Nous regardons l'évolution de la différence entre la relaxation moyenne en présence du champ externe  $h$  et la relaxation moyenne sans champ, c'est-à-dire  $\delta_h\theta_0(t) = \langle\theta_0(t)\rangle_h - \langle\theta_0(t)\rangle_{h=0}$ . Si le champ  $h$  n'est pas trop intense pour rester dans le régime linéaire, l'équation de l'évolution est égale à :

$$\tau_0 \frac{\partial \delta_h \theta(t)}{\partial t} = -\frac{3}{2}(\kappa + 1) \langle\theta_0(t)\rangle_{h=0}^2 \delta_h \theta(t) + \frac{L^2}{\pi^2 K_1 \mathcal{A}L} h_0 \delta(t - t_w) + \eta(t). \quad (6.10)$$

Nous pouvons ainsi en déduire l'expression de la réponse impulsionnelle :

$$\chi(t, t_w) = \frac{\delta_h \theta}{h_0} = \frac{1}{\gamma \mathcal{A}L} \exp\left(-\int_{t_w}^t \frac{3(\kappa + 1)}{2\tau_0} \langle\theta(t')\rangle_{h=0}^2 dt'\right). \quad (6.11)$$

En injectant l'expression de la moyenne de  $\langle\theta(t)\rangle_{h=0}^2$  (équation 6.8), nous obtenons :

$$\chi(t, t_w) = \frac{1}{\gamma \mathcal{A}L} \left(\frac{t_w + \tau_m}{t + \tau_m}\right)^{3/2}. \quad (6.12)$$

### Fonction de corrélation

Pour calculer les fonctions d'auto-corrélation, nous allons utiliser une approche perturbative, c'est-à-dire que les fluctuations de  $\theta$  ne sont pas d'amplitudes trop grandes. Le développement 6.10 à l'ordre linéaire pour  $h = 0$  est supposé valable, le champ  $\eta$  représentant alors la forçante. Dans ce cas, les fluctuations de  $\theta$  sont données par :

$$\delta\theta(t') = \int_0^{t'} dt' \chi(t, t') \frac{K_1 \pi^2 \mathcal{A}L}{L^2} \eta(t'). \quad (6.13)$$

De manière à obtenir les dimensions correctes,  $\eta$  doit être multiplié par  $\frac{K_1 \pi^2 \mathcal{A}L}{L^2}$ , ce qui se comprend bien en regardant l'équation 6.10. Les corrélations sont alors données par :

$$C(t, t_w) = \frac{K_1^2 \pi^4 \mathcal{A}^2 L^2}{L^4} \int_0^t \int_0^{t_w} dt' dt'' \chi(t, t') \chi(t_w, t'') \langle\eta(t') \eta(t'')\rangle, \quad (6.14)$$

$$C(t, t_w) = 2k_B T \gamma \mathcal{A}L \int_0^{t_w} \chi(t, t') \chi(t_w, t') dt'. \quad (6.15)$$

Une seconde démonstration de cette approche perturbative est effectuée dans l'article [106]. D'après l'équation 6.12, la fonction de corrélation se calcule analytiquement :

$$C(t, t_w) = \frac{k_B T}{2\gamma \mathcal{A}L} \frac{(t_w + \tau_m)^4 - \tau_m^4}{(t + \tau_m)^{3/2} (t_w + \tau_m)^{3/2}}. \quad (6.16)$$

### Rapport de Fluctuation-Dissipation

Le Rapport de Fluctuation-Dissipation s'écrit alors :

$$\frac{X(t, t_w)}{k_B T} = \frac{\chi(t, t_w)}{\partial_{t_w} C(t, t_w)} = \frac{4}{5k_B T} \frac{(t_w + \tau_m)^4}{((t_w + \tau_m)^4 + \frac{3}{5}\tau_m^4)}. \quad (6.17)$$

Le rapport est égal à 1/2 pour  $t_w = 0$  et croît de façon monotone vers la valeur 4/5 pour  $t_w$  grand (voir figure 6.3). Au point critique, le théorème de Fluctuation-Dissipation est donc violé à tout temps. L'expression est de plus indépendante de  $t$  dans cette approximation.

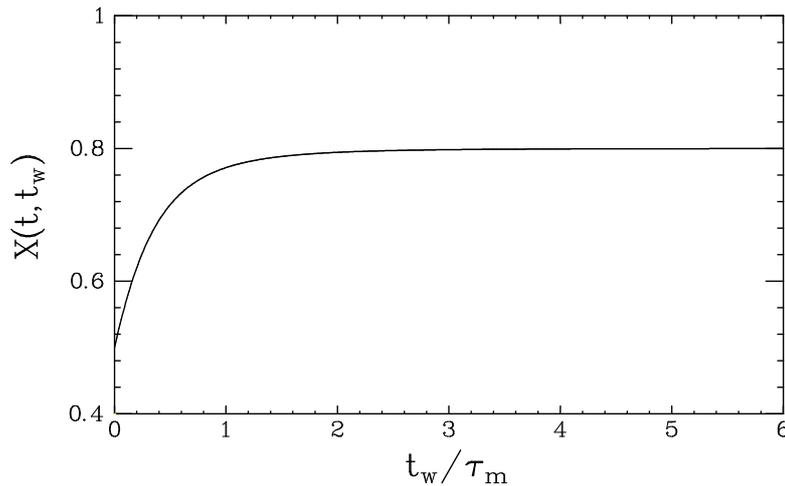


FIG. 6.3 – Rapport de Fluctuation-Dissipation théorique pour une trempe au point critique. Le théorème de Fluctuation-Dissipation est violé à tout temps : le rapport part de la valeur  $1/2$  pour croître de façon monotone vers la valeur  $4/5$  lorsque l'âge du système est grand devant  $\tau_m$ .

## 6.2.2 Relaxation près du point critique

Cette approche théorique montre bien la violation du théorème de Fluctuation-Dissipation dans le cas des relaxations lentes, lorsque l'on se situe exactement au point critique. Comme nous l'avons déjà expliqué, trouver cette relation théorique est irréalisable expérimentalement. En effet se placer exactement au point critique n'est pas réaliste. Nous avons donc cherché à étendre cette relation à des valeurs de  $\epsilon$  au voisinage du point critique. Pour des âges élevés lorsque la relaxation sera exponentielle, on s'attend à ce que le système satisfasse le théorème de Fluctuation-Dissipation. Nous avons montré précédemment que la valeur de  $\langle\theta(t=0)\rangle$  n'affecte que les corrections vers un comportement algébrique à petit temps. Nous allons le supposer grand tel que  $\langle\theta_0(\infty)\rangle/\langle\theta_0(t=0)\rangle$  soit négligeable devant 1 de manière à simplifier les expressions théoriques. L'expression de la valeur moyenne de  $\theta_0$  devient :

$$\langle\theta_0(t)\rangle^2 = \frac{\langle\theta(\infty)\rangle^2}{1 - \exp\left(-\frac{2\epsilon t}{\tau_0}\right)}. \quad (6.18)$$

### Fonction de réponse

De la même façon que précédemment, nous pouvons calculer la fonction de réponse :

$$\chi(t, t_w) = \frac{1}{\gamma \mathcal{A} L} \exp\left(\frac{\epsilon(t - t_w)}{\tau_0}\right) \exp\left[-\frac{3\kappa + 1}{2\tau_0} \int_{t_w}^t dt' \langle\theta(t')\rangle^2\right], \quad (6.19)$$

$$\text{d'où } \chi(t, t_w) = \frac{1}{\gamma \mathcal{A} L} \exp\left(\frac{\epsilon(t - t_w)}{\tau_0}\right) \left(\frac{\exp(2\epsilon t_w/\tau_0) - 1}{\exp(2\epsilon t/\tau_0) - 1}\right)^{3/2}. \quad (6.20)$$

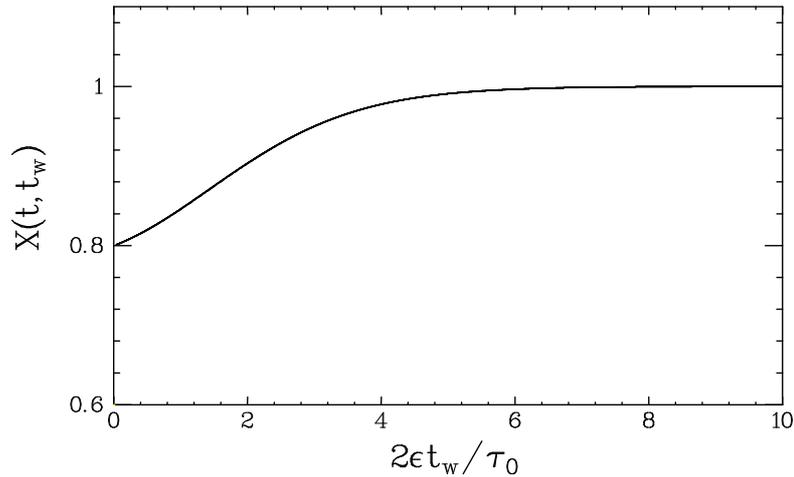


FIG. 6.4 – Rapport de Fluctuation-Dissipation théorique pour une trempe au voisinage du point critique. Lorsque l'âge  $t_w$  du système est grand, le Théorème de Fluctuation-Dissipation est satisfait. Ce n'est pas vrai pour de petits âges où un écart important apparaît.

### Fonction de corrélation

L'équation donnant la fonction de corrélation en fonction de la fonction de réponse est toujours valable (équation 6.15). Ainsi l'expression théorique de la fonction de corrélation est :

$$C(t, t_w) = \frac{k_B T \tau_0}{\gamma \mathcal{A} L \epsilon} \frac{\exp(\epsilon t / \tau_0)}{(\exp(2\epsilon t / \tau_0) - 1)^{3/2}} \psi[\exp(2\epsilon t_w / \tau_0)], \quad (6.21)$$

$$\text{avec } \psi(x) = \sqrt{x} \frac{(1/x + 3 \ln(x) - 3x + 1/2x^2 + 3/2)}{(x - 1)^{3/2}}. \quad (6.22)$$

### Relation de Fluctuation-Dissipation

Le rapport de Fluctuation-Dissipation donne théoriquement la relation suivante :

$$X(t, t_w) = \frac{2(x - 1)^4}{-23x + 2 - 12x^2 \ln(x) - 6x \ln(x) - 5x^3 + 24x^2 + 2x^4} \quad (6.23)$$

$$x = \exp(2\epsilon t_w / \tau_0) \quad (6.24)$$

La relation est une nouvelle fois indépendante de  $t$  et représentée sur la figure 6.4. La violation n'a lieu cette fois que si l'âge du système n'est pas trop grand. En effet,  $X$  tend vers 1 lorsque  $t_w$  tend vers l'infini. Lorsque l'âge du système est petit, une violation au théorème de Fluctuation-Dissipation est attendue (la relation tend vers 0.8).

## 6.3 Mesure de la fonction réponse

### 6.3.1 Principe

Pour mesurer les fonctions de réponse de notre système, nous allons utiliser la tension comme force extérieure. L'état du système est fixé par une valeur de tension efficace  $V_0^c$  auquel nous

<sup>c</sup>Je rappelle que la tension est modulée à haute fréquence, ici 1 kHz (partie 4.2.1).

ajoutons une perturbation de faible énergie de manière à rester dans le régime linéaire, c'est-à-dire  $V(t) = V_0 + \delta V$ . Une telle approche est autorisée car le changement de tension est très rapide, en particulier devant le temps de relaxation du système. Si  $\delta V$  est d'une durée suffisamment courte, nous ne perturberons pas le paramètre de contrôle de la trempe, c'est-à-dire  $V_0$ . Ainsi le système continue sa relaxation vers l'équilibre caractérisé par  $\epsilon_0$  et  $\delta V$  n'introduit qu'une petite perturbation à cette relaxation, perturbation équivalente à celle engendrée par un champ extérieur. Dans le cadre de la réponse linéaire :  $\langle \theta_0 \rangle_h = \langle \theta_0 \rangle_{h=0} + \delta \theta_{0,h}$ , avec  $\delta \theta_{0,h}$  un terme d'ordre 1 en  $\delta \epsilon$ . En injectant cette forme dans l'équation de Ginzburg-Landau (éq. 6.6) dans laquelle le terme de bruit a été négligé :

$$\tau_0 \frac{\partial \delta \theta_{0,h}}{\partial t} = \bar{\epsilon} \delta \theta_{0,h} - \frac{3}{2} (\kappa + \bar{\epsilon} + 1) \delta \theta_0 \langle \theta_0 \rangle_{h=0}^2 + \delta \epsilon \underbrace{\left( \langle \theta_0 \rangle_{h=0} - \frac{1}{2} \langle \theta_0 \rangle_{h=0}^3 \right)}_{\text{forçage externe}}, \quad (6.25)$$

où  $\delta \epsilon$  est lié à la perturbation  $\delta V$  par  $\delta \epsilon = (2V_0 \delta V + \delta V^2)/V_c^2$ . Pour que l'approche soit valable, il faut que la tension  $V_0$  soit supérieure au seuil, c'est-à-dire que la moyenne de  $\langle \theta_0 \rangle_{h=0}$  ne soit pas nulle.

Il faut pour réaliser le théorème de Fluctuation-Dissipation comprendre quelles sont les grandeurs conjuguées au sens de la thermodynamique. Expérimentalement, nous mesurons une quantité  $\zeta$  définie comme la moyenne spatiale de  $\theta_0^2$ . Nous voulons relier  $\delta \epsilon$  et  $\zeta$ , pour cela repartons de l'expression de l'énergie libre pour relier (voir section 4.30) :

$$F = \int_{\mathcal{A}} dx dy \frac{\pi^2 K_1}{4L} \left[ -\epsilon \theta_0^2 + \frac{1}{4} (\kappa + \epsilon + 1) \theta_0^4 \right]. \quad (6.26)$$

où  $\mathcal{A}$  désigne la section du faisceau laser traversant l'échantillon (voir partie 5.1.2). La perturbation du champ électrique introduit une perturbation sur l'énergie libre telle que :

$$\begin{aligned} F &= F_0 - \delta \epsilon \frac{\pi^2 K_1}{4L} \left( \int dx dy \theta_0^2 - \frac{1}{4} \int dx dy \theta_0^4 \right), \\ F &= F_0 - \delta \epsilon \frac{\pi^2 K_1 \mathcal{A}}{4L} \zeta \left( 1 - \underbrace{\frac{1}{4\mathcal{A}\zeta} \int dx dy \theta_0^4}_{\text{correction}} \right) \end{aligned} \quad (6.27)$$

où  $F_0$  désigne l'énergie libre sans perturbation. Lorsque l'écart au seuil n'est pas trop grand, c'est-à-dire lorsque les angles  $\theta$  peuvent être considéré comme petit devant 1, le terme de correction est négligeable. Dans ce cas, la grandeur conjugué de  $\zeta$  est donc proportionnelle à  $\delta \epsilon$ . Le terme de correction deviendra important à grand  $\epsilon$  et il faudra alors en tenir compte

### 6.3.2 Réalisation à l'équilibre

Dans ce paragraphe, le système est à l'équilibre thermodynamique, il n'y a pas de trempe. Nous allons mesurer la réponse impulsionnelle. Comme nous venons de le voir, des diracs semblent le plus adapté à notre mesure. Nous allons pour cela effectuer des impulsions triangulaires :

$$\delta V(t) = \begin{cases} V_1 \frac{t-t_w+\tau_p/2}{\tau_p/2} & \text{pour } t \in [t_w - \tau_p/2, t_w] \\ V_1 \frac{t_w+\tau_p/2-t}{\tau_p/2} & \text{pour } t \in [t_w, t_w + \tau_p/2] \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}. \quad (6.28)$$

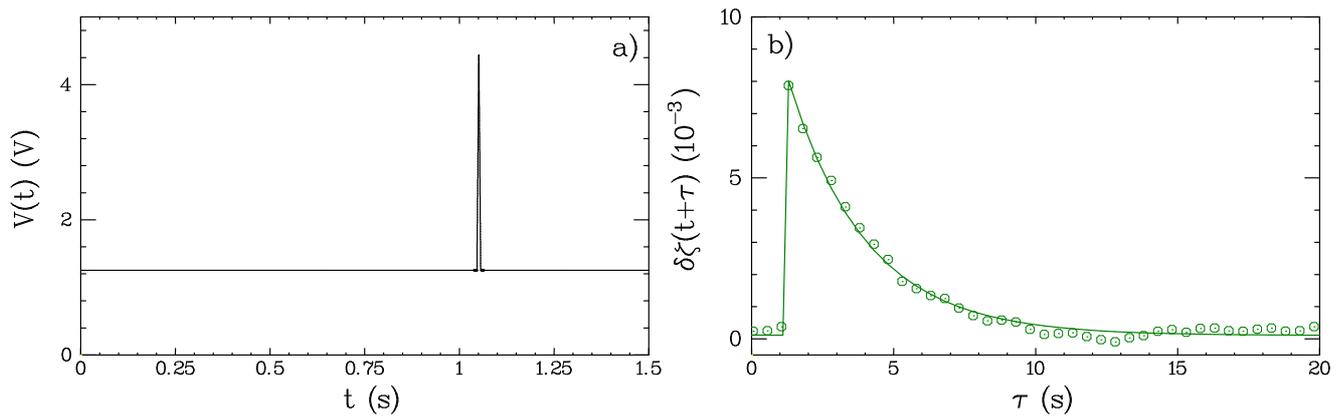


FIG. 6.5 – a) Valeur efficace de la tension aux bornes de la cellule. À un instant  $t$ , une impulsion de courte durée temporelle (10 ms) est envoyée. b) Réponse du système. Celle-ci est obtenue par une moyenne en répétant un certains nombre de fois un même cycle (une vingtaine). La ligne continue représente la modélisation exponentielle de la réponse.

Mathématiquement, lorsque  $\tau_p$  tend vers 0. La fonction  $\delta V$  tend vers un dirac  $h_0\delta(t)$ . La valeur de  $h_0$  est donnée par l'énergie, c'est-à-dire :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta V(t') dt' = \frac{\tau_p V_1}{2} = \int_{-\infty}^{\infty} h_0 \delta(t') dt' = h_0 \quad (6.29)$$

Nous pouvons ainsi en déduire le coefficient à appliquer à  $\delta\epsilon$  pour obtenir la fonction de réponse dans les unités correctes, elle s'écrit alors :

$$\chi(t, t_w) = \frac{8L}{\tau_r \pi^2 K_1 \mathcal{A}} \frac{\delta_h \zeta(t)}{\delta\epsilon(t_w)} \quad (6.30)$$

La réalisation expérimentale est reportée sur la figure 6.5. La tension efficace aux bornes de la cellule est maintenue constante (ici égale à 1.22 V), puis à une date  $t$ , nous injectons une impulsion de hauteur 3.19 V, sur une durée  $\tau_r = 10$  ms. Cette durée est choisie pour être supérieure à 1 ms, période de la tension sinusoïdale appliquée aux bornes de la cellule. La mesure est réalisée par une moyenne sur un certain nombre de cycles (une vingtaine ici). À grand temps, les déviations sont dues aux résidus de fluctuations dus au nombre fini de cycles ; toutefois celles-ci sont de très faibles amplitudes.

Le premier test est bien évidemment de vérifier la linéarité de la réponse. Nous avons réalisé cela pour différentes valeurs de l'amplitude  $V_1$ . Les résultats sont reportés sur la figure 6.6. De même chaque réponse est divisé par  $2\delta V V_0 + \delta V^2$ . La superposition est très bonne sur la gamme de tension choisie, c'est à dire de 1.51 V à 4 V. Lorsque la tension est basse, il faut réaliser un plus grand nombre de fois le même motif car la réponse est perturbée par la présence des fluctuations. La réponse obtenue a une décroissance exponentielle (figure 6.5 et 6.6).

### 6.3.3 Rapport Fluctuation-Dissipation à l'équilibre

Nous allons pour finir valider notre méthode en regardant le rapport Fluctuation-Dissipation à l'équilibre pour une tension efficace constante de 1.22 V. Nous avons reporté sur la figure 6.7 les mesures de la fonction de corrélation. Celle-ci est également modélisable par une décroissance

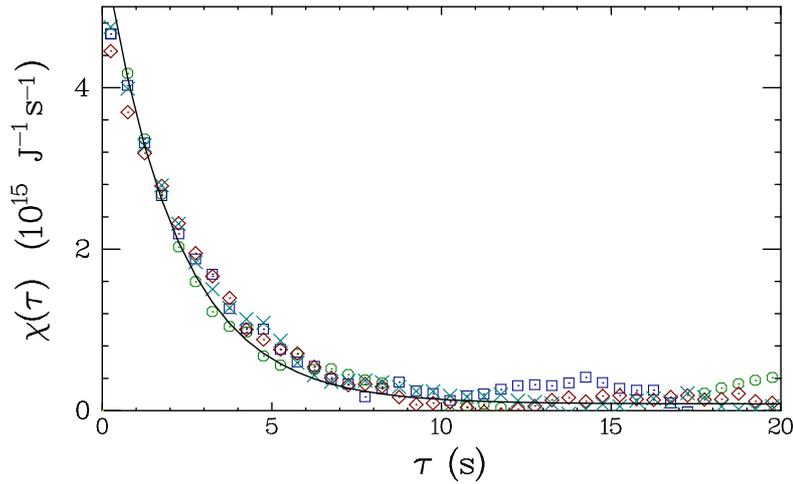


FIG. 6.6 – Vérification de la linéarité de la réponse pour  $\epsilon_0 = 0.425$ . Les réponses sont obtenues pour des amplitudes  $V_1$  égales à 1.51 V ( $\circ$ ), 2.33 V ( $\square$ ), 3.19 V ( $\diamond$ ), 3.88 V ( $\times$ ). La ligne continue représente la modélisation exponentielle.

exponentielle. Le temps caractéristique de cette décroissance exponentielle est identique à celui de la décroissance exponentielle de la fonction de réponse.

Nous avons ensuite calculé la dérivée de la fonction d'auto-corrélation par rapport à  $\tau$  puis tracé la fonction de réponse impulsionnelle,  $\chi(\tau)$  en fonction de cette dérivée  $-\frac{dC_C}{d\tau}$ . Nous obtenons alors un problème de mesure : en effet la fonction d'auto-corrélation obtenue contient du bruit haute-fréquence. De plus, notre mesure contient encore des fluctuations sur la fonction de corrélation. La dérivée est donc bruitée. Le dernier problème de mesure vient du fait que si l'on veut tracer la quantité  $X(\tau)$ , on doit effectuer une division de  $\chi$  par la dérivée de la fonction d'auto-corrélation ce qui introduit un bruit considérable dans la mesure. C'est sur cette amélioration de la mesure que nous sommes en train de travailler. Nous avons représenté le diagramme  $(\chi, -\frac{dC_C}{d\tau})$  sur la figure 6.7b. Nous avons représenté tout d'abord les résultats obtenus par la mesure directe et les résultats obtenus par une modélisation exponentielle des fonctions de réponse et de corrélation. Les points se disposent aux erreurs de mesure près (importantes pour la mesure directe) sur une droite ; la mesure est ainsi prometteuse. La précision de la mesure doit cependant encore être affinée à la fois pour la réponse à une fonction Dirac et pour la fonction d'auto-corrélation et sa dérivée. Il existe une incertitude dans la mesure provenant de la détermination de l'aire et de la longueur. Une calibration préalable très précise doit être réalisée et la mesure par le théorème de Fluctuation-Dissipation semble adaptée pour mesurer la section  $\mathcal{A}$  du faisceau laser traversant la cellule. Ainsi nous pouvons ajuster la pente à une valeur  $2.5 \cdot 10^{20}$  correspondant à  $1/(k_B T)$  fixant ainsi la valeur  $\mathcal{A}$ .

## 6.4 Vieillesse au point critique

Nous présentons ici des résultats très préliminaires sur la relaxation au point critique.

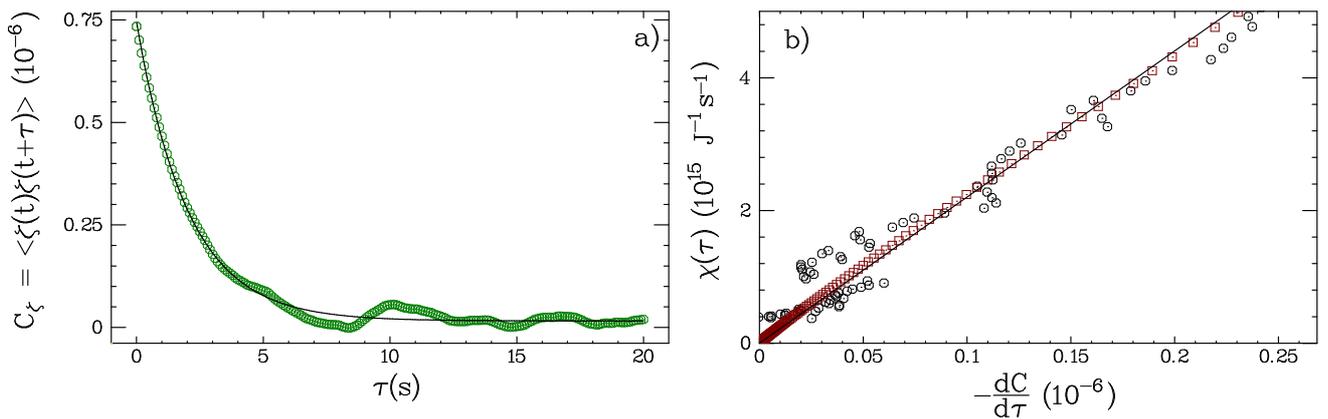


FIG. 6.7 – a) Fonction d’auto-corrélation de  $\zeta$  pour une tension de 1.22 V (soit  $\epsilon = 0.425$ ). La ligne en trait plein est la modélisation exponentielle. b) Diagramme  $(\chi, -\frac{dC_\zeta}{d\tau})$ . La dérivée de la fonction de corrélation a été obtenue par dérivée numérique de  $C_\zeta$ . Les points ( $\circ$ ) représentent la mesure expérimentale. Nous avons modélisé les fonctions de réponse et de corrélation par des exponentielles; les  $\square$  représentent les données obtenues en utilisant ces modélisations exponentielles. La droite en trait plein représente la modélisation linéaire.

### 6.4.1 Fonction d’auto-corrélation

Nous allons commencer par décrire l’obtention des fonctions de corrélations qui fut notre première démarche. Nous répétons un grand nombre de fois un même cycle (4000 cycles environ). Par une moyenne sur l’ensemble de cycles, nous en déduisons la valeur de  $\langle \zeta_0 \rangle$ . Nous obtenons donc pour chaque cycle les fluctuations autour du comportement moyen  $\delta\zeta(t) = \zeta(t) - \langle \zeta(t) \rangle$ . Nous filtrons ensuite passe-bas pour supprimer le bruit haute-fréquence qui n’apporte aucune information physique sur le phénomène étudié.

Intéressons nous à l’erreur faite sur les fluctuations  $\delta\zeta$  par cette méthode. L’erreur sur  $\zeta$  est faible et inférieure au pourcent. L’erreur sur la moyenne est la superposition des erreurs sur  $\zeta$  et d’une erreur due à la discrétisation de notre signal. C’est ce second terme qui est prépondérant car de l’ordre de  $\frac{d\zeta}{dt} \frac{1}{f_{\text{ech}}}$  où  $f_{\text{ech}}$  désigne la fréquence d’échantillonnage. L’erreur sur  $\delta\zeta$  est ainsi d’autant plus grande que la dérivée est grande. La dérivée est maximale en  $t = 0$  (et est voisine de  $\zeta(0)/\tau_m$  d’après l’équation 6.8) puis décroît. Il est donc nécessaire de choisir correctement la fréquence d’échantillonnage pour pouvoir résoudre les fluctuations au premier temps de la rampe. Nous la choisirons typiquement à 16384 Hz.

Les résultats se séparent en deux zones. Pour les âges élevés, les fonctions d’auto-corrélation tendent vers celles obtenues sans la trempe, c’est-à-dire que pour les temps longs, le système tend vers l’équilibre. Les fonctions d’auto-corrélation tendent alors pour des temps longs vers des exponentielles. Ce n’est plus le cas sur les temps courts. Nous avons représenté sur la figure 6.8, les fonctions de corrélations en fonction de  $t - t_w$  pour 4 valeurs de  $t$ . Plus  $t$  augmente plus la dépendance avec  $\tau$  est lente. Nous avons modifié l’échelle de  $\tau$  en  $\tau t^{-1}$  et nous observons une très bonne superposition des différentes courbes. Ceci est en accord avec le comportement théorique attendu lorsque  $\epsilon = 0$  (éq. 6.16).

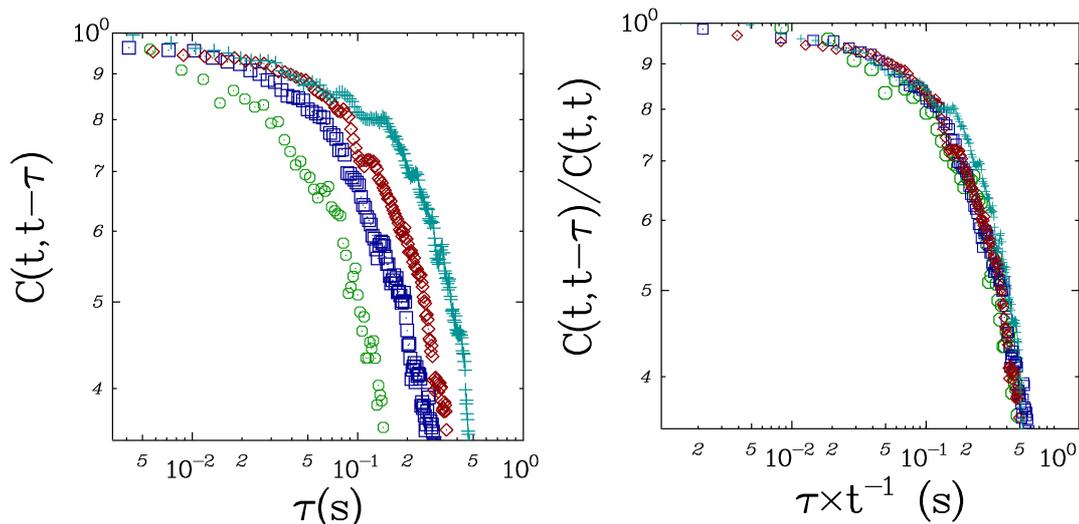


FIG. 6.8 – Fonction de corrélation  $C_\zeta(t, t - \tau)$  en fonction de  $\tau$  pour des temps  $t = 0.3$  s ( $\circ$ ),  $0.5$  s ( $\square$ ),  $0.7$  s ( $\diamond$ ) et  $0.9$  s ( $+$ ). Nous avons modifié ensuite l'échelle des abscisses de  $\tau$  en  $\tau t^{-1}$ .

### 6.4.2 Rapport fluctuation-dissipation

Nous voyons toutefois que sur ces fonctions de corrélations, il reste des fluctuations indiquant qu'il faut beaucoup plus de cycles pour correctement résoudre les fonctions. Ces fluctuations vont introduire au niveau de la dérivée beaucoup d'erreurs. Nous avons pu toutefois tracer pendant une phase de vieillissement (même si ce résultat reste très préliminaire) le diagramme  $(\chi, \frac{\partial C_\zeta}{\partial t_w})$  pour une valeur de  $t_w = 0.5$  s (figure 6.9) : pour cela les fonctions de corrélation et de réponse sont lissées par des modélisations polynomiales. Nous observons ainsi que le comportement s'éloigne d'un comportement linéaire attendu à l'équilibre et pourrait se placer suivant deux comportements linéaires pour les temps courts et les temps longs (les temps courts étant donnés par la pente de plus faible valeur). Le comportement observé indique un comportement de vieillissement montrant que nous sommes sur la bonne voie, il reste toutefois beaucoup de problèmes de mesure à résoudre. Cette courbe n'est pour l'instant que qualitative et aucune information pertinente ne peut en être extraite.

## 6.5 Perspectives

Ce résultat préliminaire est bien entendu à prendre avec beaucoup de précautions. Nous avons beaucoup de bruit de mesure, notamment au niveau des fonctions de corrélations et il est difficile d'en extraire les dérivées avec une bonne précision. Il faut de plus parfaire notre calibration à l'équilibre pour obtenir une bien meilleure précision. Ce résultat paraît toutefois confirmer les prédictions attendues d'une violation du Théorème de Fluctuation-Dissipation lors de la relaxation au point critique. Il offre en plus un intérêt du point de vue expérimental car les mesures sont effectuées sur des cycles de durée suffisamment courte et nous pouvons ainsi répéter un même cycle un grand nombre de fois et ainsi étudier des grandeurs d'ensemble. Il serait par exemple intéressant d'étudier des réponses intégrées car l'intégration numérique engendre moins de problèmes que la dérivée numérique.

Dans un futur proche (démarré avec un stagiaire de M2 en ce moment), nous allons étudier d'une manière beaucoup plus quantitative ce système. L'objectif est de réduire au maximum les

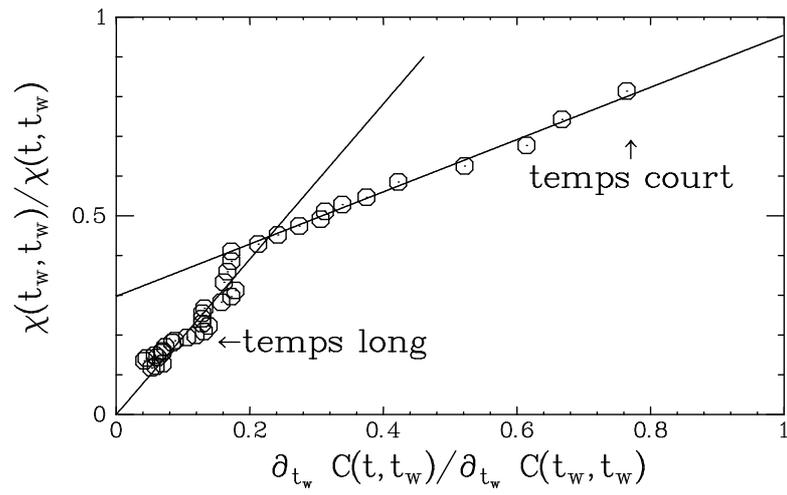


FIG. 6.9 – Diagramme  $(\chi, \frac{\partial C}{\partial t_w})$  durant une phase de vieillissement. Les droites sont les modélisation linéaire du comportement à temps court et à temps long.

différentes sources d'erreur et ainsi optimiser notre système pour cette mesure.



## Conclusions et perspectives

Dans cette deuxième partie de thèse ont été étudiées les fluctuations du paramètre d'ordre au voisinage d'une transition de phase. L'étude expérimentale utilise la transition de Fréedericksz dans les cristaux liquides en phase nématique, transition pilotée par le champ électrique. Cette transition est une bifurcation supercritique. La mesure du paramètre d'ordre est réalisée de manière optique en mesurant le déphasage engendré par une cellule de cristaux liquides. Le dispositif que nous proposons permet une mesure de ces fluctuations avec une excellente résolution pour de très longs temps d'acquisition. La fréquence minimale accessible avant d'être perturbé par le bruit environnemental est voisine de deux millihertz.

Nous avons validé notre montage par des mesures statiques et dynamiques du paramètre d'ordre dont les résultats sont en parfait accord avec la théorie de champ moyen. Nous nous sommes ensuite intéressés à la statistique des fluctuations d'équilibre en fonction de l'écart au seuil. Lorsque le paramètre de contrôle  $\epsilon$  est éloigné de la valeur seuil, la distribution de probabilité est gaussienne. Lorsque  $\epsilon$  est voisin de sa valeur critique, les effets de taille finie se font sentir et la distribution s'éloigne notablement d'une distribution gaussienne. S'appuyant sur les travaux théoriques existant pour la transition de phase dans le modèle XY, nous avons modélisé la densité de probabilité par une distribution Gumbel Généralisée. Cette distribution contient un unique paramètre libre que nous avons interprété comme indiquant le nombre de degrés de liberté effectifs. Cette interprétation laisse ainsi des perspectives intéressantes sur l'utilisation d'une telle distribution. Ce résultat pourrait aussi être utilisé dans l'autre sens. Si cette distribution est observée dans un système, son paramètre libre donne des informations sur les corrélations spatiales à longue portée. Cette interprétation mérite toutefois d'être affinée par des études complémentaires en faisant varier les différents paramètres du cristal liquide.

Le seconde étude concerne le vieillissement. Nous effectuons sur le système l'équivalent d'une trempe par un changement brusque de tension. Un phénomène de vieillissement est attendu dans cette évolution transitoire hors-équilibre. Nos premiers résultats montrent que les fonctions d'auto-corrélation sont des fonctions à deux temps. Elles se superposent en modifiant l'échelle des abscisses par un facteur d'échelle cohérent avec la théorie de champ moyen. Nous observons de plus une violation au Théorème de Fluctuation-Dissipation. Nous proposons pour cela une méthode de mesure de la réponse, qui peut susciter des questions et qui mérite d'être étudiée plus en détail pour être entièrement valide. Nous avons également étendu l'approche théorique au point critique à son voisinage pour pouvoir la comparer à nos mesures. Notre dispositif, s'il reste au stade du développement présente un avantage : la mesure obtenue sur 4 ordres de grandeur temporelle ne dure qu'une dizaine de seconde par cycles. Nous pouvons ainsi répéter la mesure un très grand nombre de fois réalisant de ce fait des moyennes d'ensemble. Nous souhaitons ultérieurement étudier l'influence des effets de taille finie sur une telle mesure.

Nos deux systèmes ne sont *a priori* pas reliés l'un à l'autre. Toutefois, l'équation d'évolution du paramètre d'ordre est une équation de Landau, qui peut être considérée comme une équation

de Langevin non linéaire. De plus, suivant la référence [71], l'étude des Théorèmes de Fluctuation sur un système vieillissant peut se révéler particulièrement intéressante en utilisant la notion de température effective. Nous souhaitons ainsi utiliser les résultats et interprétations obtenues lors de la première partie de ma thèse, pour les utiliser sur une étude du système en transition de phase lors de sa relaxation au point critique. Des résultats intéressants pourraient alors être obtenus au cours d'une dynamique complexe.

# Annexe A

## Description expérimentale de la résistance électrique

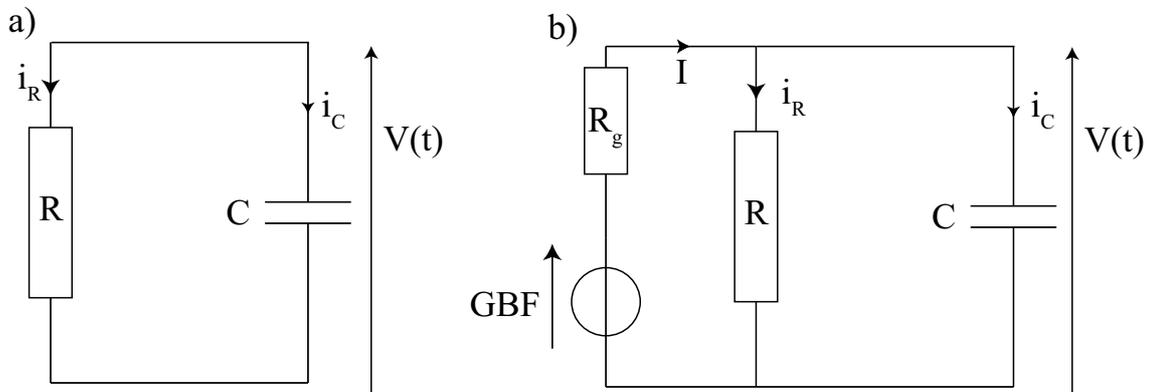


FIG. A.1 – *Expérience modèle. Le montage électrique est composé d'une résistance et d'une capacité en parallèle. Le système est déplacé hors de son état d'équilibre par l'injection d'un courant constant  $I$ . L'équilibre est réalisé lorsque  $I = 0$ .*

Dans cette annexe, nous donnons les détails de l'expérience qui sert de fil rouge à mon introduction. Celle-ci consiste à mesurer la tension aux bornes d'un dipôle constitué d'une résistance  $R = 9.52 \text{ M}\Omega$  et d'une capacité placées en parallèle. Le schéma du montage est donné sur la figure A.1a. La valeur de  $C$  n'est pas fixée par l'expérimentateur et correspond à la capacité totale de l'ensemble des câbles coaxiaux et des soudures du montage; sa valeur est voisine de  $200 \text{ pF}$ . L'expérience consiste à mesurer les fluctuations thermiques de la tension  $V(t)$  aux bornes de ce circuit. L'amplitude des fluctuations d'équilibre est donnée par l'équipartition de l'énergie, c'est-à-dire  $\delta V_{\text{rms}} \equiv \sqrt{\langle \delta V^2 \rangle} = \sqrt{k_B T / C} \sim 5 \cdot 10^{-6} \text{ V}$ . Pour mesurer une telle tension, nous utilisons un amplificateur faible bruit de gain 400 permettant une mesure de la moyenne et puis un second de gain 35 qui ne mesure que les fluctuations de tension. La tension amplifiée est ensuite enregistrée à l'aide d'une carte d'acquisition 24 bits National Instrument NI-4472. L'ensemble est placé dans une cage de Faraday de manière à supprimer le bruit électromagnétique. Par cette méthode, nous mesurons les fluctuations d'équilibre du système. L'erreur sur la tension par ce procédé est de l'ordre du pourcent.

Les valeurs de  $R$  et de  $C$  sont mesurées en utilisant la formule établie par Nyquist pour décrire le spectre des fluctuations thermiques. À basse fréquence, le spectre est plat et égal à  $4k_B T R$ ;

connaissant la valeur de la température du bain thermique  $T$ , on en déduit que la valeur de  $R$  est égale à  $9.3 \text{ M}\Omega$ . La valeur de la fréquence de coupure nous donne alors la valeur de  $C = 278 \text{ pF}$ . Nous trouvons exactement la même valeur en utilisant l'équipartition de l'énergie.

Le système est déplacé hors de son état d'équilibre par l'ajout d'un courant externe  $I$  égal à  $1.013 \cdot 10^{-13} \text{ A}$ . Un tel courant est réalisé par l'intermédiaire d'une résistance  $R_g = 50 \text{ G}\Omega$  placée en amont du circuit RC. Le courant  $I$  injecté est alors égal à la différence de tension  $(V_{\text{GBF}} - V(t))/R_g$ . Pour obtenir une telle valeur d'intensité, la tension du GBF doit être de l'ordre de quelques millivolts, soit bien supérieure à la tension  $V(t)$  aux bornes de la résistance. L'ajout de  $R_g$  ne perturbe donc pas le système RC considéré dans l'expérience. L'erreur sur le courant injecté est faible, de l'ordre du pourcent. Le fait d'ajouter une grande résistance en entrée ne perturbe pas le système et nous permet d'atténuer fortement le bruit haute fréquence provenant du générateur.

# Annexe B

## Résumé de la discussion du GDR Phenix (Octobre 2006)

Cette annexe est consacrée au résumé d'une discussion ayant eu lieu dans le cadre du GDR phenix en Novembre 2006, rédigé par Pierdomenico Paolino et moi-même. Celui-ci est disponible sur le site du GDR phenix [108].

### Résumé de la discussion.

#### Peut-on "vérifier" le(s) théorème(s) de fluctuation ?

Cette question a-t-elle un sens ? Peut-on vérifier ce(s) théorème(s) à l'aide d'expériences ?  
Peut-on le vérifier à l'aide de simulations numériques ?

*rédigé par Sylvain Joubaud et Pierdomenico Paolino  
Laboratoire de Physique de l'ENS Lyon*

Le théorème de Gallavotti-Cohen étudie le taux de contraction de l'espace des phases (ou taux de production d'entropie) qui est une quantité très difficile à mesurer expérimentalement ou numériquement. Pour "tester" le théorème, il est nécessaire de trouver une observable pouvant être reliée par un modèle au taux de production d'entropie.

#### Exposé de Frederic VAN WIJLAND : "Power injected in a granular gas"

On se place dans le cadre des systèmes dissipatifs dans un état stationnaire hors-équilibre ; la relation de fluctuation étudiée ici est liée au théorème de Gallavotti-Cohen. Il faut déjà remarquer que la deuxième hypothèse du théorème (réversibilité temporelle de la dynamique) n'est pas vérifiée. La dérivée temporelle de l'énergie  $\dot{E}(t)$  est définie comme la différence entre la puissance instantanée injectée  $w(t)$  et un terme de dissipation  $d(t)$  :

$$\dot{E}(t) = w(t) - d(t).$$

$w(t)$  est en général positive mais certains événements rares de  $w(t)$  sont négatifs. La puissance injectée sur un temps  $\tau$  pour maintenir le système dans un état stationnaire hors équilibre est notée  $w_\tau = \frac{1}{\tau} \int_t^{t+\tau} w(t') dt'$ . La fonction des grandes déviations s'écrit :

$$\Pi(w) \equiv \lim_{\tau \rightarrow \infty} \Pi_\tau(w_\tau) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \log P(w_\tau)$$

où  $P(w_\tau)$  est la densité de probabilité (PDF). Le théorème de Gallavotti-Cohen s'intéresse à une propriété de symétrie de la PDF autour de 0 et implique sous certaines conditions :

$$\Pi(w) - \Pi(-w) = \beta w \quad \forall w$$

où  $\beta$  est une constante qui a les dimensions de l'inverse d'une énergie. Pour vérifier cette relation dans des simulations ou des expériences, il faut regarder la linéarité de  $\Pi(w) - \Pi(-w)$  avec  $w$  et cela pour tout événement  $w$ . Il est donc nécessaire d'obtenir une statistique suffisante pour les événements négatifs  $w < 0$ . De même, il n'est pas possible d'accéder directement à la fonction  $\Pi(w)$ . En réalité, on observe la fonction à temps fini :  $\Pi_\tau(w_\tau) = \frac{1}{\tau} \log P(w_\tau)$ . En général, la probabilité d'observer des événements négatifs diminue quand le temps  $\tau$  augmente. Il est ainsi nécessaire de trouver le bon compromis entre les deux conditions.

Dans les résultats numériques et expérimentaux, la probabilité d'observer des événements négatifs est souvent faible, *i.e.* la zone où la statistique des événements négatifs est significative est proche de  $w = 0$ . Dans ce cas, un développement de Taylor à l'ordre 1 en  $w$  suffit pour décrire le comportement du système :

$$\Pi(w) - \Pi(-w) \sim 2 \frac{d\Pi}{dw}(0)w$$

La linéarité en  $w$  est donc triviale.

- Quel est l'intérêt de regarder la puissance injectée ?

Il est intéressant de rechercher une propriété globale et commune à différents domaines de la physique. La puissance injectée permet de gommer les détails microscopiques (intégration sur le temps et l'espace) et ainsi de mettre en relation les gaz granulaires avec les écoulements turbulents par exemple.

### Exposé de Francesco ZAMPONI

- Quelles sont les motivations pour tester les théorèmes de fluctuation ?

L'intérêt est d'obtenir des informations sur la mesure invariante (motivation originale de Gallavotti-Cohen et Evans-Searles) et plus généralement sur la théorie ergodique.

- A-t-on le droit de décaler la PDF le long de l'axe des abscisses d'une valeur arbitraire ? Ceci pourrait être une possibilité d'obtenir plus d'évènements négatifs et reviendrait à définir la position 0 de manière arbitraire.

On considère une distribution à temps fini  $P(w_\tau / \langle w_\tau \rangle, \tau)$  dont on a renormalisé l'axe des abscisses par la valeur moyenne. Si ces PDF sont asymétriques, il est possible de les décaler de manière à placer le maximum de la PDF à la valeur 1. Ce décalage est d'ordre  $1/\tau$ , *i.e.* il devient négligeable quand  $\tau \rightarrow \infty$ . Un décalage d'ordre 1 (pour la moyenne par exemple) n'est pas permis. Cette question est discutée dans l'article de F. Zamponi, cond-mat/0612019.

- L'hypothèse chaotique est-elle nécessaire ?

C'est une question ouverte : elle est suffisante mais il n'a pas été démontré si elle est nécessaire.

### Commentaires de Stéphan Fauve : critiques de deux expériences

- S. Ciliberto *et al*, *Physica A* **340**, 240 (2004) ;

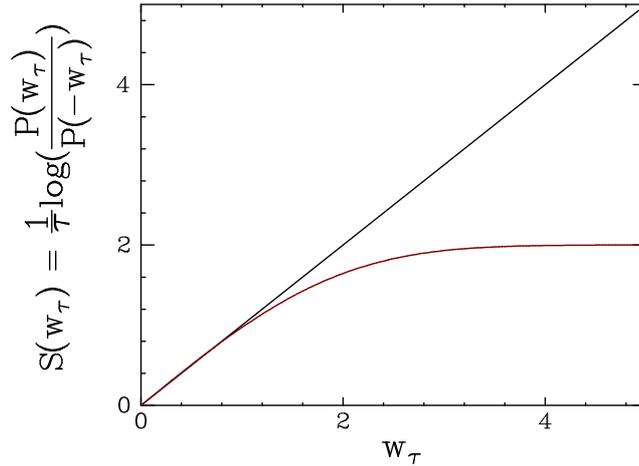
L'étude se fait sur les fluctuations de forces en turbulence. La question soulevée ici est comment la quantité force est reliée à une production d'entropie ce qui n'est dimensionnellement pas correct. Une méthode consiste en une mesure ou estimation de la vitesse moyenne au même point. Par le

produit de la force avec la vitesse, on obtient une puissance instantanée qu'il est ensuite possible de relier ensuite à une production d'entropie.

- S. Ciliberto et C. Laroche, *J. Phys. IV*, France **8**, 215 (1998) ;

Le théorème de Gallavotti et Cohen regarde la symétrie de la PDF autour de 0. Il est donc nécessaire d'obtenir des événements négatifs. Par le choix du point de mesure, il est possible de choisir la moyenne de la PDF. On la place ainsi de manière à obtenir suffisamment d'évènements négatifs pour vérifier le théorème.

- Dans certaines expériences ou simulations numériques, le comportement de la fonction  $\Pi_\tau(w_\tau) - \Pi_\tau(-w_\tau)$  n'est pas linéaire. La courbe obtenue est semblable à celle de la figure B.



Ce comportement s'explique par un développement de Taylor de la fonction  $\Pi_\tau(w_\tau) - \Pi_\tau(-w_\tau)$  aux ordres supérieurs :

$$\Pi_\tau(w_\tau) - \Pi_\tau(-w_\tau) = \beta w_\tau - \gamma w_\tau^3 + \dots$$

Pour tester le théorème, il faut avoir au moins accès à l'ordre 3 et vérifier que  $\gamma$  tende vers 0 quand  $\tau$  tend vers l'infini. Il faut quand même remarquer qu'il existe également une limitation au théorème de Gallavotti-Cohen. Celui-ci est attendu entre 0 et une valeur  $w^*$  définie typiquement comme un point où la fonction grande déviation diverge. Il n'existe toutefois pas d'estimation générique de  $w^*$ .

### Discussion générale

- La valeur de la pente ( $\beta$ ) a-t-elle une pertinence ?

La valeur permet de donner certaines informations. Elle est différente suivant la portée des corrélations. Par exemple, cette valeur dépendra du  $Re$  en turbulence ou du  $Ra$  pour la convection. Elle est liée au nombre de degrés de liberté du système étudié.

- Peut-on "vérifier" le théorème ?

La statistique ne sera jamais suffisamment bonne pour pouvoir "vérifier" ce genre de théorème compte tenu des conditions d'applications (S. Fauve). Le même problème apparaît pour l'égalité de Jarzynski où les événements qui ont le poids le plus important sont des événements rares (C. Van den Broek).

- Quel en est "l'intérêt" ? N'y aurait-il cependant pas quelque chose de plus pertinent à étudier comme les fluctuations autour de la moyenne ?

Il met en relation des échelles de grandeurs qui n'ont rien à voir les unes avec les autres (J. Farago).

Ces théorèmes ont permis l'introduction de nouveaux concepts. Ils ont été un coup de projecteur sur les mathématiques des années 60. C'est de plus une propriété générique des phénomènes hors-équilibre. Cependant il faut passer à autre chose et aller plus loin (F. Van Wijland).

Il s'agit d'un concept fort puisque il s'agit d'une mesure quantitative du second principe et de ses violations. Il en est de même pour le théorème de Jarzynski. (Le second principe n'est valable qu'en valeur moyenne) (N. Garnier).

# Annexe C

## Distribution de la chaleur dissipée

Cette annexe est consacrée aux détails du calcul de la fonction caractéristique de la chaleur dissipée  $Q_\tau$  dans deux cas particuliers :

1. Forçage linéaire en temps
2. Forçage sinusoïdal en temps

Je redonne tout d'abord les équations du mouvement. La position est séparée en une partie moyenne et une partie fluctuante, solutions de deux équations linéaires découplées :

$$\frac{d^2\langle\theta\rangle}{dt^2} + 2\alpha\frac{d\langle\theta\rangle}{dt} + (\alpha^2 + \psi^2)\langle\theta\rangle = \omega_0^2\frac{M(t)}{C}, \quad (\text{C.1})$$

$$\text{et } \frac{d^2\delta\theta}{dt^2} + 2\alpha\frac{d\delta\theta}{dt} + (\alpha^2 + \psi^2)\delta\theta = \omega_0^2\frac{\xi(t)}{C}. \quad (\text{C.2})$$

### C.1 Forçage linéaire

Le forçage exercé sur le système est :

$$M(t) = \begin{cases} 0 & t < 0 \\ \frac{M_0}{\tau_r}t & t \geq 0 \end{cases}. \quad (\text{C.3})$$

Pour faciliter l'exposé des calculs, je souhaite introduire les paramètres sans dimension suivants :

$$\begin{aligned} \tilde{x}(t) &= \sqrt{\frac{C}{k_B T}} \left( \theta(t) - \frac{M_0 \cdot t}{C\tau_r} \right), \\ \text{et } \dot{x} &= \sqrt{\frac{I_{\text{eff}}}{k_B T}} \dot{\theta}(t). \end{aligned} \quad (\text{C.4})$$

Comme  $\theta$  et  $\dot{\theta}$  sont des variables gaussiennes,  $\tilde{x}$  et  $\dot{x}$  sont des variables gaussiennes. Les valeurs moyennes et variances de  $\tilde{x}$  et de  $\dot{x}$  s'expriment simplement en fonction du paramètre sans dimension  $d$  :

$$d = \sqrt{\frac{M_0^2}{Ck_B T} \frac{1}{\omega_0 \tau_r}}, \quad (\text{C.5})$$

$$\langle\tilde{x}\rangle = -2 \cdot d \cdot \cos(\varphi), \quad \langle\dot{x}\rangle = d, \quad (\text{C.6})$$

$$\langle\delta\tilde{x}^2\rangle = 1, \quad \langle\delta\dot{x}^2\rangle = 1. \quad (\text{C.7})$$

Par intégration par partie, nous pouvons réécrire l'expression du travail  $W_\tau$  :

$$\begin{aligned} W_\tau &= d\omega_0 [(t_i + \tau)x(t_i + \tau) - t_i x(t_i)] - \frac{(d\omega_0)^2}{2} [(t_i + \tau)^2 - t_i^2] + W^*, \\ \text{où } W^* &= -(d\omega_0) \int_{t_i}^{t_i + \tau} \tilde{x}(t') dt'. \end{aligned} \quad (\text{C.8})$$

En utilisant ces définitions, nous obtenons l'expression de la chaleur dissipée en fonction de  $\dot{x}$ ,  $\tilde{x}$  et de  $W^*$

$$Q_\tau = \frac{1}{2} \Delta \tilde{x}_\tau + \frac{1}{2} \Delta \dot{x}_\tau - W^*. \quad (\text{C.9})$$

La valeur moyenne de la chaleur dissipée est  $\langle Q_\tau \rangle = -\langle W^* \rangle$ . Dans la partie 3.2.1, nous avons justifié que  $W_\tau$  est nécessairement gaussien. De la même façon, nous pouvons montrer que la distribution de  $W^*$  est gaussienne pour tout temps d'intégration  $\tau$ . La moyenne et la variance de  $W_\tau$  sont :

$$\begin{aligned} \langle W^* \rangle &= 2d^2\tau/\tau_\alpha, \\ \sigma_{W^*}^2 &= 2d^2 (2\tau/\tau_\alpha + 1 - 4\cos(\varphi)^2). \end{aligned} \quad (\text{C.10})$$

Pour calculer la fonction caractéristique de  $Q_\tau$ , nous supposons que la probabilité conjointe  $\tilde{P}$  d'avoir le travail  $W^*$ , les positions  $\tilde{x}(t_i)$  et  $\tilde{x}(t_i + \tau)$  et les vitesses angulaires  $\dot{x}(t_i)$  et  $\dot{x}(t_i + \tau)$  est une gaussienne. En notant  $Y$  le vecteur  $Y = (W^*, \tilde{x}(t_i + \tau), \tilde{x}(t_i), \dot{x}(t_i + \tau), \dot{x}(t_i))$ , la distribution  $\tilde{P}(Y)$  est entièrement caractérisée par la moyenne  $\langle Y \rangle$  et la matrice de covariance définie telle que :

$$\mathcal{C}_{ij} = \langle (Y_i - \langle Y_i \rangle)(Y_j - \langle Y_j \rangle)^\dagger \rangle, \quad (\text{C.11})$$

où  $Z^\dagger$  désigne le complexe conjugué de  $Z$ . La distribution  $\tilde{P}$  s'écrit donc :

$$\tilde{P}(Y) = \sqrt{\frac{1}{(2\pi)^5 \det \mathcal{C}}} \exp\left(-\frac{1}{2}(Y - \langle Y \rangle)^T \mathcal{C}^{-1} (Y - \langle Y \rangle)\right), \quad (\text{C.12})$$

où  $Z^T$  désigne le transposé de  $Z$ . Le temps d'intégration  $\tau$  est supposé grand devant le temps de relaxation du système. Avec ces hypothèses nous obtenons :

$$\begin{aligned} \langle \delta \tilde{x}(t_i) \delta \tilde{x}(t_i + \tau) \rangle &= \langle \delta \tilde{x}(t_i) \delta \dot{x}(t_i) \rangle = \langle \delta \tilde{x}(t_i) \delta \dot{x}(t_i + \tau) \rangle, \\ &= \langle \delta \dot{x}(t_i) \delta \tilde{x}(t_i + \tau) \rangle = \langle \delta \dot{x}(t_i) \delta \dot{x}(t_i + \tau) \rangle \\ &= \langle \delta \dot{x}(t_i + \tau) \delta \tilde{x}(t_i + \tau) \rangle = 0. \end{aligned} \quad (\text{C.13})$$

Les autres éléments de la matrice de covariance sont :

$$\begin{aligned} \langle \delta W^* \delta \tilde{x}(t_i) \rangle &= \langle \delta W^* \delta \tilde{x}(t_i + \tau) \rangle = -2d \cos(\varphi), \\ \langle \delta W^* \delta \dot{x}(t_i) \rangle &= \langle \delta W^* \delta \dot{x}(t_i + \tau) \rangle = -d. \end{aligned} \quad (\text{C.14})$$

Nous calculons maintenant la PDF de la chaleur dissipée. Pour cela nous définissons deux quantités :

$$e = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad N = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (\text{C.15})$$

$Q_\tau$  s'écrit alors comme :  $Q_\tau = \frac{1}{2}Y^T N Y - e^T Y$ . La transformée de Fourier s'écrit alors :

$$\begin{aligned}\hat{P}_\tau(s) &= \int \frac{dY}{\sqrt{(2\pi)^5 \det \mathcal{C}}} \exp(M), \\ M &= -\frac{1}{2}(\delta Y)^T \mathcal{C}^{-1}(\delta Y) + i s \left( \frac{1}{2}Y^T N Y - e^T Y \right).\end{aligned}\quad (\text{C.16})$$

En utilisant le changement de variable

$$Y' = Y - (1 - i s \mathcal{C}.N)^{-1}(\langle Y \rangle - i s \mathcal{C}.e), \quad (\text{C.17})$$

l'argument  $M$  de l'exponentielle s'écrit :

$$\begin{aligned}M &= -\frac{1}{2}Y'(C^{-1} - i s N)Y' + \gamma, \\ \gamma &= \frac{i s}{2} [(N \langle Y \rangle - e)^T (1 - i s \mathcal{C}N)^{-1} (\langle Y \rangle - i s \mathcal{C}e) - \langle Y \rangle^T e].\end{aligned}\quad (\text{C.18})$$

L'expression de la fonction caractéristique se calcule alors comme une intégrale gaussienne :

$$\begin{aligned}\hat{P}_\tau(s) &= \int \frac{dY'}{\sqrt{(2\pi)^5 \det \mathcal{C}}} \exp\left(-\frac{1}{2}Y'^T (C^{-1} - i s N)Y'\right) \exp(\gamma) \\ &= \frac{\exp(\gamma)}{\sqrt{\det(1 - i s \mathcal{C}.N)}}.\end{aligned}\quad (\text{C.19})$$

Pour obtenir une expression explicite de  $\hat{P}_\tau$ , l'inverse de la matrice  $(1 - i s \mathcal{C}.N)$  est nécessaire pour connaître  $\gamma$  ainsi que son déterminant. Ils peuvent obtenir comme ceci :

$$1 - i s \mathcal{C}.N = \begin{pmatrix} 1 & i s(2d \cos(\varphi)) & i s(-2d \cos(\varphi)) & i s d & -i s d \\ 0 & 1 - i s & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 + i s & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 - i s & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 + i s \end{pmatrix}.$$

Le déterminant de cette matrice est  $(1 + s^2)^2$ . L'inverse de la matrice est alors :

$$(1 - i s \mathcal{C}.N)^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & -\frac{i s}{1 - i s}(2d \cos(\varphi)) & \frac{i s}{1 + i s}(2d \cos(\varphi)) & -\frac{i s}{1 - i s}d & \frac{i s}{1 + i s}d \\ 0 & \frac{1}{1 - i s} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{1 + i s} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{1 - i s} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{1 + i s} \end{pmatrix}.$$

Nous en déduisons l'expression de  $\gamma$  :

$$\begin{aligned}\gamma &= -i s \langle W^* \rangle - \frac{s^2}{2} \left[ \sigma_W^2 + 2d^2(1 + 4 \cos(\varphi)^2) + \frac{4i s d^2}{1 + s^2}(4 \cos(\varphi)^2 - 1) \right. \\ &\quad \left. + \frac{4s^2 d^2}{1 + s^2}(4 \cos(\varphi)^2 + 1) \right].\end{aligned}\quad (\text{C.20})$$

La fonction caractéristique de la chaleur dissipée durant le forçage linéaire est alors :

$$\begin{aligned}\hat{P}_\tau(s) &= \frac{1}{1 + s^2} \exp \left\{ -d^2 i s \left( 2 \frac{\tau}{\tau_\alpha} + i s \left[ 2 \frac{\tau}{\tau_\alpha} + 2 \right] \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{-16 \cos(\varphi)^2 + 4 + 4i s(4 \cos(\varphi)^2 + 1)}{1 + s^2} \right) \right\}.\end{aligned}\quad (\text{C.21})$$

## C.2 Forçage sinusoïdal

Déterminons, dans un premier temps, la distribution conjointe gaussienne  $\tilde{P}$  de  $W_\tau$ ,  $\theta(t_i)$ ,  $\theta(t_i + \tau)$ ,  $\dot{\theta}(t_i)$  et  $\dot{\theta}(t_i + \tau)$ . Introduisons pour simplifier la notation le vecteur à 5 dimensions suivant :  $\vec{X} = (W_\tau, \theta(t_i + \tau), \theta(t_i), \dot{\theta}(t_i + \tau), \dot{\theta}(t_i))$ . La PDF  $\tilde{P}$  est entièrement caractérisée par sa matrice de covariance  $\mathcal{C}$ .

$$\mathcal{C}_{ij} = \langle (X_i - \langle X_i \rangle)(X_j - \langle X_j \rangle)^\dagger \rangle. \quad (\text{C.22})$$

De la même façon que le cas linéaire, le temps d'intégration  $\tau$  est supposé grand devant le temps de relaxation naturel du système  $\tau_\alpha$ . Cette supposition indique que  $\theta(t_i + \tau)$  et  $\theta(t_i)$  sont indépendants. C'est aussi le cas pour  $\dot{\theta}(t_i + \tau)$  et  $\dot{\theta}(t_i)$ . Comme l'équation du mouvement de l'oscillateur est du second ordre,  $\theta$  et  $\dot{\theta}$  sont indépendants à tout temps  $t$ . Avec ces hypothèses nous obtenons :

$$\begin{aligned} \langle \delta\theta(t_i)\delta\theta(t_i + \tau) \rangle &= \langle \delta\theta(t_i)\delta\dot{\theta}(t_i) \rangle = \langle \delta\theta(t_i)\delta\dot{\theta}(t_i + \tau) \rangle \\ &= \langle \delta\dot{\theta}(t_i)\delta\theta(t_i + \tau) \rangle = \langle \delta\dot{\theta}(t_i)\delta\dot{\theta}(t_i + \tau) \rangle \\ &= \langle \delta\dot{\theta}(t_i + \tau)\delta\theta(t_i + \tau) \rangle = \langle W_\tau\theta(t_i) \rangle \\ &= \langle W_\tau\theta(t_i + \tau) \rangle = \langle W_\tau\dot{\theta}(t_i) \rangle \\ &= \langle W_\tau\dot{\theta}(t_i + \tau) \rangle = 0. \end{aligned} \quad (\text{C.23})$$

La matrice de covariance est ainsi diagonale :

$$\mathcal{C} = \begin{pmatrix} \sigma_W^2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & k_B T / C & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & k_B T / C & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & k_B T / I_{\text{eff}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & k_B T / I_{\text{eff}} \end{pmatrix}. \quad (\text{C.24})$$

$\Delta U_\tau$  est une fonctionnelle des position et vitesse aux temps initiaux  $t_i$  et finaux  $t_i + \tau$ . Ainsi,  $\Delta U_\tau$  et  $W_\tau$  peuvent être considérés comme indépendants. La PDF de la chaleur dissipée  $Q_\tau$  est ainsi la convolution entre la PDF de  $W_\tau$  qui est gaussienne et celle de  $\Delta U_\tau$  :

$$P(Q_\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} P_{W_\tau}(z) P_{\Delta U_\tau}(Q_\tau + z) dz. \quad (\text{C.25})$$

Nous calculons tout d'abord la PDF de la variation d'énergie interne. Nous avons montré que  $\theta(t_i)$ ,  $\theta(t_i + \tau)$ ,  $\dot{\theta}(t_i)$  et  $\dot{\theta}(t_i + \tau)$  sont indépendants. La transformée de Fourier de la PDF est alors :

$$\hat{P}_{\Delta U_\tau}(s) = \hat{P}_{E_p(t_i + \tau)}(s) \cdot \hat{P}_{E_c(t_i + \tau)}(s) \cdot \hat{P}_{E_p(t_i)}(-s) \cdot \hat{P}_{E_c(t_i)}(-s). \quad (\text{C.26})$$

où  $E_p = \frac{1}{2k_B T} C \theta^2$  et  $E_c = \frac{1}{2k_B T} I_{\text{eff}} \dot{\theta}^2$ . La distribution de  $\theta$  est une gaussienne de variance  $k_B T / C$ . La distribution de  $E_p$  et celle de  $E_c$  sont donc identiques :

$$P_{E_p}(x) = P_{E_c}(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi x}} \exp(-x). \quad (\text{C.27})$$

Comme la transformée de Fourier de cette distribution est  $\hat{P}(s) = (1 - is)^{-1/2}$  et est identique à  $t_i$  et  $t_i + \tau$ , la transformée de Fourier de la variation d'énergie interne est donc :

$$\hat{P}_{\Delta U_\tau}(s) = (1 + s^2)^{-1}. \quad (\text{C.28})$$

et la probabilité :

$$P(\Delta U_\tau) = \frac{1}{2} \exp(-|\Delta U_\tau|). \quad (\text{C.29})$$

Comme  $\Delta U_\tau$  et  $W_\tau$  sont indépendants, la transformée de Fourier de  $Q_\tau$  est

$$\hat{P}_{Q_\tau}(s) = \frac{\exp\left(i\langle Q_\tau \rangle - \frac{\sigma_W^2}{2} s^2\right)}{1 + s^2}. \quad (\text{C.30})$$

Cette expression est inversible car elle représente la convolution entre une distribution gaussienne et une distribution exponentielle. Nous obtenons ainsi l'équation :

$$P(Q_\tau) = \frac{1}{4} \exp\left(\frac{\sigma_W^2}{2}\right) \left[ e^{Q_\tau - \langle Q_\tau \rangle} \operatorname{Erfc}\left(\frac{Q_\tau - \langle Q_\tau \rangle + \sigma_W^2}{\sqrt{2\sigma_W^2}}\right) + e^{-(Q_\tau - \langle Q_\tau \rangle)} \operatorname{Erfc}\left(\frac{-Q_\tau + \langle Q_\tau \rangle + \sigma_W^2}{\sqrt{2\sigma_W^2}}\right) \right]. \quad (\text{C.31})$$



# Annexe D

## Expression du déphasage pour une lame de cristaux liquides

Un cristal liquide nématique est un milieu biréfringent uniaxe. La direction de l'axe optique correspond à celle du directeur  $\vec{n}$  du nématique. On caractérise alors le directeur  $\vec{n}$  par deux angles  $(\theta, \varphi)$  représentés sur la figure D.1.  $\vec{n}$  s'écrit alors :

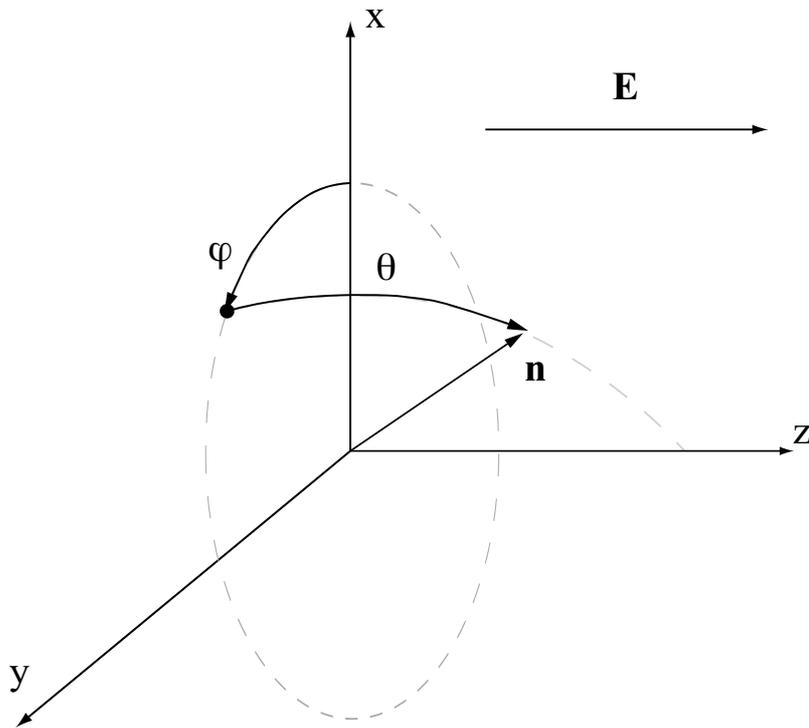


FIG. D.1 – Définition des angles  $(\theta$  et  $\varphi)$  caractérisant entièrement la direction de la molécule de cristal liquide en phase nématique :  $\theta$  est l'angle fait entre  $\vec{n}$  et le plan  $(x, y)$  et  $\varphi$  est l'angle fait entre la projection de  $\vec{n}$  dans ce plan et l'axe  $x$ .

$$\vec{n} = \begin{pmatrix} \sin(\varphi) \cos(\theta) \\ \cos(\varphi) \cos(\theta) \\ \sin(\theta) \end{pmatrix}. \quad (\text{D.1})$$

Du fait des fluctuations thermiques d'orientation du directeur et de la présence ou non d'un champ électrique perpendiculaire aux parois, la direction de  $\vec{n}$  n'est pas uniforme sur l'épaisseur  $L$  de la lame et sur la largeur  $D$  du faisceau incident. Ainsi les angles  $\theta$  et  $\varphi$  dépendent des trois paramètres de position  $(x, y, z)$ . Telle que la mesure est réalisée, l'interféromètre détecte le déphasage obtenu après traversée de la lame suivant  $z$ . Ce déphasage est moyenné sur le diamètre  $D$  du faisceau incident :

$$\Phi = \langle \tilde{\Phi}(x, y) \rangle_{xy} = \frac{1}{\pi D^2/4} \iint_D \tilde{\Phi}(x, y) dx dy \quad (\text{D.2})$$

Nous allons calculer ici le déphasage pour une position  $(x, y)$  donnée, c'est-à-dire  $\tilde{\Phi}$ . Comme la direction du directeur n'est pas fixe également dans la direction  $z$ , le calcul nécessite de séparer la lame d'épaisseur  $L$  en une succession de lames d'épaisseur  $dz$ , épaisseur sur laquelle les angles  $\theta$  et  $\varphi$  sont fixes.

On considère pour commencer une lame d'épaisseur  $d$  dont la direction de l'axe optique est fixe.

**Mise en équation du problème** La première étape du calcul consiste à écrire l'expression du champ  $\vec{E}_{\text{out}}$  sortant de cette lame en fonction du champ  $\vec{E}_{\text{in}}$  entrant dans la lame. On introduit pour cela le vecteur polarisation :

$$\vec{V} = \frac{\vec{E}}{\|\vec{E}\|} \quad (\text{D.3})$$

Nous pouvons alors écrire que :

$$\begin{pmatrix} V_{x,\text{out}} \\ V_{y,\text{out}} \end{pmatrix} = R(-\psi) W_0 R(\psi) \begin{pmatrix} V_{x,\text{in}} \\ V_{y,\text{in}} \end{pmatrix} = W(\theta, \psi) \begin{pmatrix} V_{x,\text{in}} \\ V_{y,\text{in}} \end{pmatrix} \quad (\text{D.4})$$

$$W_0 = \begin{pmatrix} \exp(-i\frac{\Gamma}{2}d) & 0 \\ 0 & \exp(i\frac{\Gamma}{2}d) \end{pmatrix} \quad (\text{D.5})$$

$$R(\psi) = \begin{pmatrix} \cos(\psi) & \sin(\psi) \\ -\sin(\psi) & \cos(\psi) \end{pmatrix} \quad (\text{D.6})$$

$R(\psi)$  est la matrice de rotation d'angle  $\psi = \frac{\pi}{2} - \varphi$ .

$\Gamma \cdot d$  est le déphasage introduit par une lame d'épaisseur  $d$  entre les rayons ordinaire et extraordinaire d'un faisceau lumineux de longueur d'onde  $\lambda$ . Ce déphasage s'écrit [90, 91] :

$$\Gamma \cdot d = \frac{2\pi}{\lambda} (n_{\text{eff}}(\theta) - n_o) d \quad (\text{D.7})$$

L'indice extraordinaire effectif dépend de l'orientation de l'axe optique par rapport au plan perpendiculaire au faisceau incident. Comme ici le faisceau incident est perpendiculaire à la face d'entrée de la lame, c'est l'angle  $\theta$  qui caractérise cette orientation. L'indice effectif s'écrit dans ce cas :

$$n_{\text{eff}}(\theta) = \frac{n_o n_e}{\sqrt{n_o^2 \cos^2 \theta + n_e^2 \sin^2(\theta)}} \quad (\text{D.8})$$

L'épaisseur de la lame est infinitésimal :  $d \equiv dz$ . Ainsi, le champ en sortie de cette lame s'écrit :

$$V(z + dz) = W(\theta(z), \varphi(z)) V(z) \quad (\text{D.9})$$

Il est ensuite assez immédiat d'obtenir pour  $V$  une équation différentielle du premier ordre :

$$\frac{dV}{dz} = -i \frac{\Gamma(z)}{2} \begin{pmatrix} -\cos(2\varphi) & \sin(2\varphi) \\ \sin(2\varphi) & \cos(2\varphi) \end{pmatrix} V \quad (D.10)$$

Connaissant le vecteur polarisation d'entrée, l'équation admet une solution unique pour  $V(z)$  et en particulier pour  $z = L$  :

$$V(z=0) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (D.11)$$

On définit le déphasage en  $z$  par  $\phi(z) = \phi_y(z) - \phi_x(z)$  où  $\phi_y(z)$  et  $\phi_x(z)$  sont les phases de  $V_x$  et  $V_z$ , c'est-à-dire :

$$\begin{aligned} V_x &= \rho_x e^{i\phi_x} \\ V_y &= \rho_y e^{i\phi_y} \end{aligned} \quad (D.12)$$

Compte tenu de la définition du vecteur polarisation, on a :  $\rho_x^2 + \rho_y^2 = 1$ . En remplaçant dans l'équation D.10, on obtient :

$$\frac{d\rho_x}{dz} = \frac{\Gamma(z)}{2} \sin(2\varphi) \sin(\phi) \rho_y \quad (D.13)$$

$$\frac{d\rho_y}{dz} = -\frac{\Gamma(z)}{2} \sin(2\varphi) \sin(\phi) \rho_x \quad (D.14)$$

$$\rho_x \frac{d\phi_x}{dz} = \frac{\Gamma(z)}{2} (\cos(2\varphi) \rho_x - \sin(2\varphi) \rho_y \cos(\phi)) \quad (D.15)$$

$$\rho_y \frac{d\phi_y}{dz} = -\frac{\Gamma(z)}{2} (\sin(2\varphi) \rho_x \cos(\phi) + \cos(2\varphi) \rho_y) \quad (D.16)$$

De cette équation, on ne connaît aucune solution explicite permettant de donner le déphasage  $\phi$  en fonction des angles  $\theta$  et  $\varphi$ . Si il est possible de négliger l'évolution de  $\varphi$  dans le déphasage, l'expression de  $\Phi$  est donnée par :

$$\Phi = \left\langle \frac{2\pi}{L} \int_0^L \left( \frac{n_o n_e}{\sqrt{n_o^2 \cos(\theta)^2 + n_e^2 \sin(\theta)^2}} - n_o \right) dz \right\rangle_{xy} . \quad (D.17)$$

C'est l'expression donnée dans le chapitre 5.

**Solution du problème générale par la méthode des perturbations** Nous allons faire une hypothèse permettant de simplifier le problème :  $\theta$  et  $\varphi$  sont supposés petits devant 1. Cette supposition est logique car l'ancrage aux parois implique :

$$\theta(z=0) = \theta(z=L) = 0 \quad (D.18)$$

$$\varphi(z=0) = \varphi(z=L) = 0 \quad (D.19)$$

$\varphi$  ne varie que par les fluctuations thermiques.  $\theta$  varie à la fois par les fluctuations thermiques et grâce au champ électrique. On se placera toujours dans le régime de champ électrique tel que  $\theta \ll 1$ . Le déphasage  $\Gamma \cdot d$  s'écrit alors :

$$\Gamma \cdot d = \frac{2\pi d}{\lambda} \left( n_e - n_o - \frac{n_e(n_e^2 - n_o^2)}{2n_o^2} \theta^2 \right) = \Gamma_0 \cdot d + A \cdot d \theta^2 \quad (D.20)$$

La solution du problème est obtenue par la méthode des perturbations. Comme il n'y a aucun terme en  $\theta^2$ , nous écrivons :

$$\phi = \phi_0 + \phi_1 + \phi_2 \quad (\text{D.21})$$

$$\rho_x = \rho_{x,0} + \rho_{x,1} + \rho_{x,2} \quad (\text{D.22})$$

$$\rho_y = \rho_{y,0} + \rho_{y,1} + \rho_{y,2} \quad (\text{D.23})$$

La solution à l'ordre 0 en  $\theta$  et  $\varphi$  est simple :

$$\rho_{x,0} = \rho_{y,0} = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (\text{D.24})$$

$$\Phi(z) = -\Gamma.z \quad (\text{D.25})$$

Nous recherchons maintenant la solution d'ordre 1 :

$$\rho_{x,\varphi} = \int_0^z \frac{\Gamma_0}{\sqrt{2}} \varphi \sin(\Gamma_0.u) du \quad (\text{D.26})$$

$$\rho_{y,\varphi} = - \int_0^z \frac{\Gamma_0}{\sqrt{2}} \varphi \sin(\Gamma_0.u) du \quad (\text{D.27})$$

$$\Phi_{x,\varphi} = \Phi_{y,\varphi} = - \int_0^z \varphi \Gamma_0 \cos(\Gamma_0 u) du \quad (\text{D.28})$$

$$\Phi_\varphi = 0 \quad (\text{D.29})$$

La solution à l'ordre 2 s'écrit :

$$\rho_{x,2} = - \int_0^z du \Gamma_0 \varphi \sin(\Gamma_0 u) \int_0^u \frac{\Gamma_0}{\sqrt{2}} \varphi \sin(\Gamma_0.v) dv \quad (\text{D.30})$$

$$\rho_{y,2} = - \int_0^z du \Gamma_0 \varphi \sin(\Gamma_0 u) \int_0^u \frac{\Gamma_0}{\sqrt{2}} \varphi \sin(\Gamma_0.v) dv \quad (\text{D.31})$$

$$\phi_{x,2} = - \int_0^z du \Gamma_0 \varphi^2 + \int_0^z \frac{A}{2} \theta^2 du + \int_0^z du 2\varphi \Gamma_0 \cos(\Gamma_0 u) \int_0^u \varphi \frac{\Gamma_0}{\sqrt{2}} \cos(\Gamma_0 v) dv \quad (\text{D.32})$$

$$\phi_{y,2} = \int_0^z du \Gamma_0 \varphi^2 - \int_0^z \frac{A}{2} \theta^2 du - \int_0^z du 2\varphi \Gamma_0 \cos(\Gamma_0 u) \int_0^u \varphi \frac{\Gamma_0}{\sqrt{2}} \cos(\Gamma_0 v) dv \quad (\text{D.33})$$

$$(\text{D.34})$$

On en déduit l'expression du déphasage total pour une cellule de longueur  $L$  :

$$\tilde{\Phi} = -\Gamma_0.L - \int_0^L du \Gamma_0 \varphi^2 - \int_0^L \frac{A}{2} \theta^2 du - \int_0^L du 2\varphi \Gamma_0 \cos(\Gamma_0 u) \int_0^u \varphi \frac{\Gamma_0}{\sqrt{2}} \cos(\Gamma_0 v) dv \quad (\text{D.35})$$

**Déphasage et paramètre d'ordre** L'expression du déphasage totale est une moyenne de l'expression précédente sur la section du faisceau. En utilisant, l'approximation  $\theta = \theta_0(x, y, t) \sin(\pi z/L)$ . Nous obtenons que

$$\Phi = \Phi_0 \left( 1 - \frac{n_e(n_e + n_o)}{4n_o^2} \zeta \right) + \Phi_\varphi, \quad (\text{D.36})$$

où  $\Phi_\varphi$  est un terme de corrections dû aux fluctuations de  $\varphi$ .

# Bibliographie

- [1] Communiqué de Presse du CNRS. *Le premier nanogénérateur de courant alternatif*, 8 Août 2007.
- [2] 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 :408, 2003.
- [3] J. Johnson. Thermal Agitation of Electricity in Conductors. *Phys. Rev.*, 32 :97, 1928.
- [4] N. Pottier. *Physique statistique hors d'équilibre : processus irréversibles linéaires*. EDP Sciences : CNRS Edition, 2007.
- [5] P. Langevin. Sur la théorie du mouvement brownien. *Comptes-rendus de l'Académie des Sciences*, 146 :530, 1908.
- [6] F. Jülicher, A. Ajdari, and J. Prost. Modeling molecular motors. *Review of Modern Physics*, 69(4) :1269, 1997.
- [7] P. Reimann and P. Hänggi. Introduction to the physics of Brownian motors. *Appl. Phys. A*, 75 :169, 2002.
- [8] H. Nyquist. Thermal Agitation of Electric Charge in Conductors. *Phys. Rev.*, 32 :110, 1928.
- [9] H. B. Callen and T. A. Welton. Irreversibility and Generalized Noise. *Phys. Rev.*, 83 :34, 1951.
- [10] L. Landau and E. Lifshitz. *Statistical Physics, Third edition (Theoretical Physics, Vol 5)*. Butterworth-Heinemann, 1986.
- [11] K. Sekimoto. Langevin Equation and Thermodynamics. *Prog. Theor. Phys. Suppl.*, 130 :17, 1998.
- [12] R.J. Harris and G.M. Schütz. Fluctuation Theorems for stochastic dynamics. *Journal of Statistical Mechanics : Theory and Experiment*, P07020, 2007.
- [13] L. Rondoni and C. Mejia-Monasterio. Fluctuations in nonequilibrium statistical mechanics : models, mathematical theory, physical mechanisms. *Nonlinearity*, 20 :R1–R37, 2007.
- [14] D.J. Evans and D.J. Searles. The Fluctuation Theorem. *Adv. Phys.*, 51 :1529, 2002.
- [15] Comptes rendus de l'académie des sciences. *Work, dissipation, and fluctuations in nonequilibrium physics*, volume 8 (5-6), 2007.
- [16] D.J. Evans, E.G.D. Cohen, and G.P. Morris. Probability of Second Law violations in Shearing steady states. *Phys. Rev. Lett.*, 71 :2401, 1993.
- [17] G. Gallavotti and E.G.D. Cohen. Dynamical Ensembles in Nonequilibrium Statistical Mechanics. *Phys. Rev. Lett.*, 74 :2694, 1995.
- [18] G. Gallavotti and E.G.D. Cohen. Dynamical ensembles in stationary states. *J. Stat. Phys.*, 80 :931, 1995.

- [19] S. Ciliberto and C. Laroche. An experimental test of the Gallavotti-Cohen fluctuation theorems. *J. Phys. IV*, 8 :6, 1998.
- [20] 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 (1-3) :240, 2004.
- [21] K. Feitosa and N. Menon. Fluidized granular medium as an instance of the Fluctuation Theorem. *Phys. Rev. Lett.*, 92 :164301, 2004.
- [22] J. Kurchan. Fluctuation Theorem for stochastic dynamics. *J. Phys. A : Math. Gen.*, 31 :3719, 1998.
- [23] J.L. Lebowitz and H. Spohn. A Gallavotti-Cohen-Type symmetry in the Large Deviation Functional for stochastic dynamics. *J. Stat. Phys.*, 95 :333, 1999.
- [24] R. Chetrite and K. Gawedzki. Fluctuation relations for diffusion processes. *cond-mat*, arXiv :07072725, 2007.
- [25] A. Puglisi, L. Rondoni, and A. Vulpiani. Relevance of initial and final conditions for the Fluctuation Relation in Markov processes. *J. Stat. Mech.*, P08010, 2006.
- [26] J. Farago. Injected power fluctuations in Langevin equation. *J. Stat. Phys.*, 107 :781, 2002.
- [27] J. Farago. Power fluctuations in stochastic models of dissipative systems. *Physica A*, 331 :69–89, 2004.
- [28] G.M. Wang, E.M. Sevick, E. Mittag, D.J. Searles, and D.J. Evans. Experimental Demonstration of Violations of the Second Law of Thermodynamics for Small Systems and Short Time Scales. *Phys. Rev. Lett.*, 89(5) :050601, 2002.
- [29] G.M. Wang, J.C. Reid, D.M. Carberry, D.R.M. Williams, E.M. Sevick, and D.J. Evans. Experimental Study of the Fluctuation Theorem in a nonequilibrium steady state. *Phys. Rev. E*, 71 :046142, 2005.
- [30] N.B. Garnier and S. Ciliberto. Nonequilibrium fluctuations in a resistor. *Phys. Rev. E*, 71 :060101, 2005.
- [31] S. Schuler, T. Speck, C. Tietz, J. Wrachtrup, and U. Seifert. Experimental Test of the Fluctuation Theorem for a Driven Two-Level System with Time-Dependant Rates. *Phys. Rev. Lett.*, 94 :180602, 2005.
- [32] V. Blickle, T. Speck, L. Helden, U. Seifert, and C. Bechinger. Thermodynamics of a colloidal particle in a time-dependant nonharmonic potential. *Phys. Rev. Lett.*, 96 :070603, 2006.
- [33] R. van Zon and E. G. D. Cohen. Stationary and Transient Work-Fluctuation Theorems for a Dragged Brownian Particle. *Physical Review E*, 67 :046102, 2003.
- [34] R. van Zon and E.G.D. Cohen. Extended heat-fluctuation theorems for a system with deterministic and stochastic forces. *Phys. Rev. E*, 69 :056121, 2004.
- [35] T. Speck and U. Seifert. Dissipated work in driven harmonic diffusive systems : General solution and application to stretching Rouse polymers. *Eur. Phys. J. B*, 43 :521, 2005.
- [36] A. Imparato and L. Peliti. Work distribution and path integrals in general mean-field systems. *Europhys. Lett.*, 70 :740, 2005.
- [37] A. Imparato, L. Peliti, G. Pesce, G. Rusciano, and A. Sasso. Work and heat probability distribution of an optically driven brownian particle : Theory and Experiment. *Phys. Rev. E*, 76 :050101R, 2007.

- [38] R. van Zon, S. Ciliberto, and E. G. D. Cohen. Power and heat fluctuation theorems for electric circuits. *Physical Review Letters*, 92 :130601, 2004.
- [39] R. van Zon and E.G.D. Cohen. Extension of the Fluctuation Theorem. *Phys. Rev. Lett.*, 91(11) :110601, 2003.
- [40] U. Seifert. Entropy Production along a Stochastic Trajectory and an Integral Fluctuation Theorem. *Phys. Rev. Lett.*, 95 :040602, 2005.
- [41] T. Speck and U. Seifert. Integral fluctuation theorem for the housekeeping heat. *J. Phys. A : Math. Gen.*, 38 :L581–L588, 2005.
- [42] U. Seifert. Stochastic thermodynamics : Principles and perspectives. *cond-mat*, arXiv :0710.1187, 2007.
- [43] D. Andrieux, P. Gaspard, S. Ciliberto, N.B. Garnier, S. Joubaud, and A. Petrosyan. Entropy production and time assymetry in non-equilibrium fluctuations. *Phys. Rev. Lett.*, 98 :150601, 2007.
- [44] B. Cleuren, C. Van den Broeck, and R. Kawai. Fluctuation Theorem for the effusion of an ideal gas. *Phys. Rev. E*, 74 :021117, 2006.
- [45] C. Tietz, S. Schuler, T. Speck, U. Seifert, and J. Wrachtrup. Measurement of Stochastic Entropy Production. *Phys. Rev. Lett.*, 97 :050602, 2006.
- [46] A. Imparato and L. Peliti. The distribution function of entropy flow in stochastic systems. *J. Stat. Mech. : Theory and Experiment*, L02001, 2007.
- [47] A. Gomez-Marin and I. Pagonabarraga. Test of the fluctuation theorem for stochastic entropy production in a nonequilibrium steady state. *Phys. Rev. E*, 74 :061113, 2006.
- [48] T. Speck, V. Blickle, C. Bechinger, and U. Seifert. Distribution of entropy production for a colloidal particle in a nonequilibrium steady state. *Europhys. Lett.*, 79 :30002, 2007.
- [49] C. Jarzynski. Nonequilibrium Equality for Free Energy Differences. *Phys. Rev. Lett.*, 78(14) :2690, 1997.
- [50] C. Jarzynski. Equilibrium free-energy differences from nonequilibrium measurements : A master equation approach. *Phys. Rev. E*, 56(5) :5018, 1997.
- [51] G.E. Crooks. Entropy production fluctuation theorem and the nonequilibrium work relation for free energy differences. *Phys. Rev. E*, 60(3) :2721, 1999.
- [52] D. Collin, F. Ritort, C. Jarzynski, S.B. Smith, I. Tinoco Jr., and C. Bustamante. Verification of the Crooks fluctuation theorem and recovery of RNA folding free energy. *Nature*, 437 :231, 2005.
- [53] F. Ritort, C. Bustamante, and I. Tinoco Jr. A two-state kinetic model for the unfolding of single molecules by mechanical force. *Proc Natl. Acad. Sci. USA*, 99 :13544, 2002.
- [54] S. Park and K. Schulten. Calculating potentials of mean force from steered molecular dynamics simulations. *J. Chem. Phys.*, 120 :5946, 2004.
- [55] F. Douarche, S. Ciliberto, A. Petrosyan, and I. Rabbiosi. An experimental test of the Jarzynski equality in a mechanical experiment. *Europhys. Lett.*, 70 :593, 2005.
- [56] Y. Oono and M. Paniconi. Steady state thermodynamics. *Prog. Theor. Phys. Supp.*, 130 :29, 1998.
- [57] T. Hatano and S.-I. Sasa. Steady State Thermodynamics of Langevin Systems. *Phys. Rev. Lett.*, 86 :3463, 2001.

- [58] E.H. Trepagnier, C. Jarzynski, F. Ritort, G.E. Crooks, C.J. Bustamante, and J. Liphardt. Experimental test of Hatano and Sasa's nonequilibrium steady state. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 101 :15038, 2004.
- [59] F. Douarache. *Fluctuations du travail et de la chaleur dans des systèmes mécaniques hors d'équilibre*. PhD thesis, Laboratoire de Physique de l'ENS Lyon, 2005.
- [60] L. Landau and E. Lifshitz. *Theory of Elasticity, Third edition (Theoretical Physics, Vol 7)*. Butterworth-Heinemann, 1986.
- [61] H. Lamb. *Hydrodynamics*. Dover Publications, 1932.
- [62] P. Oswald. *Rhéophysique. Ou comment coule la matière*. Belin, 2005.
- [63] M.G. Nomarski. Microinterférométrie à ondes polarisées. *Journal de Physique Le Radium*, 16 :9S, 1954.
- [64] M.G. Nomarski and A.R. Weill. Application à la métallographie des méthodes interférentielles à deux ondes polarisées. *Revue de Métallurgie*, 52 :121, 1955.
- [65] M.G. Nomarski. Remarques sur le fonctionnement d'une classe de dispositifs interférentiels à polarisation. Présentations de quelques expériences nouvelles. *Journal de Physique Le Radium*, 17 :1S, 1956.
- [66] L. Bellon. *Vieillessement des systèmes vitreux et rapport fluctuation-dissipation*. PhD thesis, Laboratoire de Physique de l'ENS Lyon, 2001.
- [67] L. Bellon, S. Ciliberto, H. Boubaker, and L. Guyon. Differential interferometry with a complex contrast. *Optics communications*, 207 :49–56, 2002.
- [68] L. Buisson. *Intermittence pendant le vieillissement et rapport fluctuation-dissipation*. PhD thesis, Laboratoire de Physique de l'ENS Lyon, 2003.
- [69] P. Paolino and L. Bellon. Single beam interferometric angle measurement. *Optics Communications*, 280 :1, 2007.
- [70] G. Ballardini et al. Measurement of the VIRGO superattenuator performance for seismic noise suppression. *Review of Scientific Instrument*, 72 (9) :3644, 2001.
- [71] F. Zamponi, F. Bonetto, L. Cugliandolo, and J. Kurchan. A fluctuation theorem for non-equilibrium relaxational systems driven by external forces. *J. Stat. Mech.*, p09013, 2005.
- [72] S. Saikia, R. Roy, and A.M. Jayannavar. Work fluctuations and stochastic resonance. *Phys. Rev. A*, 369 (5-6), 2007.
- [73] M. Sahoo, S. Saikia, M.C. Mahato, and A.M. Jayannavar. Stochastic resonance and heat fluctuations in a driven double-well systems. *cond-mat*, Arxiv :07080.0496v2, 2008.
- [74] P. Jop, A. Petrosyan, and S. Ciliberto. Work and dissipation fluctuations near the stochastic resonance of a colloidal particle. *Europhys. Lett.*, 81 :50005, 2008.
- [75] W. Appel. *Mathématiques pour la physique et les physiciens*. H&K, 2002.
- [76] S.T. Bramwell, P.C.W. Holdsworth, and J.-F. Pinton. Universality of rare fluctuations in turbulence and critical phenomena. *Nature (London)*, 396 :552, 1998.
- [77] B. Portelli, P.C.W. Holdsworth, M. Sellito, and S.T. Bramwell. Universal magnetic fluctuations with a field-induced length scale. *Phys. Rev. E*, 64 :036111, 2001.
- [78] B. Portelli. *Fluctuations des grandeurs globales dans les systèmes corrélés*. PhD thesis, ENS Lyon, 2002.

- [79] M. Clusel. *Quelques aspects de physique statistique des systèmes corrélés*. PhD thesis, ENS Lyon, 2005.
- [80] E. Bertin. Global fluctuations and Gumbel statistics. *ArXiv :Cond-Mat0506166*, 2005.
- [81] S.T. Bramwell, K. Christensen, J.-Y. Fortin, P.C.W. Holdsworth, H.J. Jensen, S. Lise, J.M. Lopez, M. Nicodemi, J.-F. Pinton, and M. Sellitto. Universal Fluctuations in Correlated Systems. *Phys. Rev. Lett.*, 84(17) :3744, 2000.
- [82] M. Clusel, J.-Y. Fortin, and P.C.W. Holdsworth. Criterion for universality class independent critical fluctuations : Example of the 2D Ising models. *Phys. Rev. E*, 70(2) :046112, 2004.
- [83] S.T. Bramwell, T. Fennel, P.C.W. Holdsworth, and B. Portelli. Universal fluctuations of the Danube water level : A link with turbulence, criticality and company growth. *Europhys. Lett.*, 57(3) :310, 2002.
- [84] J.J. Brey, M.I. García de Soria, P. Maynar, and M.J. Ruiz-Montero. Scaling and Universality of Critical fluctuations in Granular Gases. *Phys. Rev. Lett.*, 94 :098001, 2005.
- [85] C. Pernetta, E. Alfinito, L. Reggiani, and S. Ruffo. Non-Gaussianity of resistance fluctuations near electrical breakdown. *Semicond. Sci. Technol.*, 19 :S164, 2004.
- [86] T. Toth-Katona and J.T. Gleeson. Distribution of Injected Power Fluctuations in Electroconvection. *Phys. Rev. Lett.*, 91(26) :264501, 2003.
- [87] S.T. Bramwell, J.-Y. Fortin, P.C.W. Holdsworth, S. Peysson, J.-F. Pinton, B. Portelli, and M. Sellitto. Magnetic fluctuations in the classical XY model : The origin of an exponential tail in a complex systems. *Phys. Rev. E*, 63 :041106, 2001.
- [88] B. Portelli and P.C.W. Holdsworth. Relevance of soft modes for order parameter fluctuations in the two-dimensional xy model. *J. Phys. A : Math. Gen.*, 35 :1231–1244, 2002.
- [89] M. Clusel, J.-Y. Fortin, and P.C.W. Holdsworth. Origin of the approximate universality of distributions in equilibrium correlated systems. *Europhys. Lett.*, 76(6) :1008, 2006.
- [90] P.G. de Gennes and J. Prost. *The physics of liquid crystals*. Clarendon Press, Oxford, 1974.
- [91] P. Oswald and P. Pieranski. *Nematic and cholestreric liquid crystals*. Taylor & Francis, 2005.
- [92] J. Cognard. Alignment of nematic liquid crystals and their mixtures. *Molecular crystals and liquid crystals supplement series*, 1 :1, 1982.
- [93] *Catalogue Merck*.
- [94] M. San Miguel. Nematic liquid crystals in a stochastic magnetic field : Spatial correlations. *Phys. Rev. A*, 32(6) :3811, 1985.
- [95] B.J. Frisken and P. Palfy-Muhoray. Electric-field-induced twist and bend Fréedericksz transitions in nematic liquid crystal. *Phys. Rev. A*, 39(3) :1513, 1989.
- [96] P. Galatola. Light-scattering study to Fréedericksz tansitions in nematic liquid crystals. *J. Phys. II France*, 2 :1995, 1992.
- [97] P. Galatola, C. Oldano, and M. Rajteri. Thermal-fluctuation approach to Fréedericksz transitions in nematic liquid crystals. *Phys. Rev. E*, 49(2) :1458, 1994.
- [98] S.-Q. Zhou and G. Ahlers. Fluctuations of a homeotropically aligned nematic liquid crystal in the presence of an applied voltage. *arXiv :nlin/0409015*, 2004.
- [99] A. Noullez and J.-F. Pinton. Global fluctuations in decaying Burgers turbulence. *Eur. Phys. J. B*, 28 :231, 2002.

- 
- [100] C. Godrèche and J.M. Luck. Response of non-equilibrium systems at criticality : exact results for the Glauber-Ising chain. *J. Phys. A*, 33 :1151, 2000.
- [101] L. Berthier, P.C.W. Holdsworth, and M. Sellitto. Nonequilibrium critical dynamics of the two-dimensional XY model. *J. Phys. A : Math. Gen.*, 34 :1805, 2001.
- [102] S. Abriet. *Dynamique hors-équilibre dans le modèle XY et la chaîne quantique d'Ising*. PhD thesis, Université Henri Poincaré, Nancy-I, 2004.
- [103] P. Calabrese and A. Gambassi. Aging properties of critical systems. *J. Phys. A : Math. Gen.*, 38 :R133–R193, 2005.
- [104] L. Cugliandolo, J. Kurchan, and L. Peliti. Energy flow, partial equilibration and effective temperatures in systems with slow dynamics. *Phys. Rev. E*, 55(4) :3898, 1997.
- [105] L. Cugliandolo. Dynamics of glassy systems. *Lecture notes in Slow Relaxation and non equilibrium dynamics in condensed matter, Les Houches Session 77*, 2002.
- [106] P. Calabrese, A. Gambassi, and F. Krzakala. Critical aging of ising ferromagnets relaxing from an ordered states. *Journal of Statistical Mechanics : Theory and Experiment*, P06016, 2006.
- [107] P. Calabrese and A. Gambassi. Slow dynamics in critical ferromagnetic vector models relaxing from a magnetized initial state. *Journal of Statistical Mechanics : Theory and Experiment*, P01001, 2007.
- [108] GDR Phenix. <http://perso.ens-lyon.fr/thierry.dauvois/PHENIX/gdr-phenix.html>.

## Résumé

Les travaux décrits dans cette thèse apportent une contribution à la physique statistique des fluctuations de systèmes portés hors de leur état d'équilibre. Les résultats ont été obtenus sur deux systèmes expérimentaux.

Le premier système est un oscillateur harmonique fluctuant sous l'effet de l'agitation thermique. Ce système est porté par un forçage externe dans deux types d'états hors d'équilibre : un état transitoire et un état stationnaire. Nous mesurons dans ce système modèle les fluctuations du travail injecté, de la chaleur dissipée et de la production d'entropie totale. L'étude statistique de ces fluctuations est réalisée dans le contexte des Théorèmes de Fluctuation. Par la comparaison des résultats expérimentaux et d'un modèle théorique simple, nous donnons une interprétation physique des différents résultats obtenus.

La seconde partie est consacrée à l'étude de la transition de Fréedericksz dans les cristaux liquides. Cette transition est équivalente à une transition de phase du deuxième ordre. Nous proposons une méthode de mesure du paramètre d'ordre de la transition ayant une excellente résolution jusqu'à des fréquences de l'ordre du millihertz. Nous étudions la statistique des fluctuations d'équilibre lorsque le paramètre de contrôle est proche de la valeur critique. La distribution est comparée avec la distribution Gumbel Généralisée et le paramètre de ce modèle est interprété comme un nombre de degrés de liberté effectifs. Ce système est finalement étudié hors d'équilibre lors d'une trempe au point critique accompagné d'un phénomène de vieillissement.

**Mots-Clefs :** Systèmes hors d'équilibre, Théorème de Fluctuation-Dissipation, Théorème de Fluctuation, Dynamique de Langevin, Oscillateur harmonique, Fluctuations de grandeurs globales, Cristaux liquides, Transition de Fréedericksz, Phénomènes critiques, Statistique des extrêmes, Vieillessement.

## Abstract

The results reported in this thesis contribute to the understanding of the fluctuations of out of equilibrium systems. They have been obtained in two experimental systems.

The first system is a harmonic oscillator fluctuating because of the thermal noise. This system is driven out of equilibrium by an external forcing. Two case are studied : the transient state and the steady state. We measure in this model system work fluctuations, heat fluctuations and total entropy fluctuations. These fluctuations are studied within the context of Fluctuation Theorem. The results are interpreted by comparing the experimental results with a simple theoretical model. The second part is dedicated to the study of the Fréedericks transition in a nematic liquid crystal which is a second order phase transition. Our experimental setup for the measurement of the order parameter has a very good resolution at low frequency, of the order of millihertz. We study the statistics of the equilibrium fluctuations when the control parameter is close to its critical value. The distribution is compared to a Generalized Gumbel distribution and the parameter of this modeling is related to the effective number of degrees of freedom. We finally study this system out of equilibrium. We show that after a quench at the critical point the system presents aging properties. Preliminary results are presented.

**Keywords :** Out of equilibrium systems, Fluctuation-Dissipation Theorem, Fluctuation Theorem, Langevin dynamics, Harmonic oscillator, Fluctuations of global variables, Critical phenomenon, Extreme statistics, Liquid crystals, Fréedericksz transition, Aging.