Rubrique

Températures effectives

Nous décrivons une définition de température effective basée sur la modification de la relation de fluctuation et dissipation hors d'équilibre. On montre sous quelles conditions cette définition a les propriétés attendues pour les systèmes avec une dynamique lente hors d'équilibre : elle est mesurable avec un thermomètre correctement choisi ; elle vérifie une loi zéro de la thermodynamique (équilibrations partielles) ; elle contrôle les échanges de chaleur ; sa valeur peut être modifiée par le couplage du système à un bain thermique coloré avec plusieurs échelles temporelles. Nous présentons quelques résultats numériques et expérimentaux pour illustrer la portée de ces idées.

La température a été un concept insaisissable jusqu'au début du développement de la thermodynamique et de la mécanique statistique. Le fait qu'une quantité caractérise la sensation de chaleur ou de froid est connu depuis les temps anciens. Pourtant, la température restait un concept mal défini, habituellement confondu avec la chaleur.

La thermométrie n'a commencé en Italie qu'à la fin du XVI^e siècle. La première évocation d'un instrument de mesure de la température remonte aux "Commentaires sur Galeno", de Sartorio di Padova (1612), mais l'on pense que Galilée avait déjà inventé le thermomètre à air aux alentours de 1592. La thermodynamique est une théorie empirique basée sur quatre lois (ou postulats) fondamentales qui a été développée pour déterminer certaines propriétés des "systèmes" sans connaître leurs détails. Un système est un objet macroscopique formé par un grand nombre de degrés de liberté (par exemple représentant les positions et les vitesses des atomes dans un liquide atomique). Un système isolé n'interagit pas avec son environnement. Après un certain temps caractéristique, un système isolé et de taille finie arrive à un état d'équilibre. Cet état macroscopique n'évolue plus et il est décrit par un petit nombre de paramètres, les variables d'état. La température est l'un de ces paramètres. La première loi de la thermodynamique exprime la conservation de l'énergie après avoir établi l'équivalence entre chaleur et énergie. La loi zéro de la themodynamique exprime le comportement des systèmes qui échangent de la chaleur (en contact thermique). Elle affirme que si deux systèmes sont séparément à l'équilibre avec un tiers, ils sont aussi à l'équilibre entre eux. La température est déterminée par le biais d'une mesure auxiliaire. On place un thermomètre en contact thermique avec le système, on attend que tous les échanges de chaleur entre thermomètre et système se soient produits (équilibre établi) et on détermine la température par calibration de la mesure du thermomètre. Si on reproduit le processus de mesure avec un deuxième système, équilibré avec le premier, la première loi de la thermodynamique indique que le thermomètre sera, lui-aussi, équilibré avec le nouveau système. Sa lecture donnera, en conséquence, la même température : on en déduit que tous les systèmes en équilibre ont la même température.

La mécanique statistique établie un pont entre la description du mouvement des constituants microscopiques du système et son comportement macroscopique. Comme l'exprime Wannier, elle "tourne autour du concept de température et elle donne un sens précis à cette quantité". Prenons un système à l'équilibre dans l'ensemble microcanonique ; il est isolé, avec un volume V et une énergie interne U. L'entropie du système est définie par $S(U) = \ln \Omega(U)$ où $\Omega(E)dE$ est le nombre d'états accessibles d'énergie moyenne entre E et $E + dE$ (on prends la constante de Boltzmann k_B égal à 1 ici et dans la suite). La température "microcanonique" est définie par $1/T \equiv \partial S(E)/dE$, evalué en $E = U$. Le développement de la mécanique statistique permet de montrer que cette définition est équivalente à la définition thermodynamique. On peut également la retrouver sous un formalisme canonique ou grandcanonique.

Les paragraphes précédents traitent des systèmes à l'équilibre. Que peut-on dire sur les systèmes hors d'équilibre ? Peut-on définir une température pour eux ? Si cela est possible, peut-on utiliser cette définition comme un premier pas vers le développement d'une thermodyamique et d'une mécanique statistique hors d'équilibre ? Dans la suite nous introduirons un certain nombre de problèmes hors d'équilibre pour déterminer la classe de systèmes sur laquelle on pourra espérer développer ces deux approches. Nous discuterons une définition de "température effective" et nous présenterons les vérifications qu'elle a déjà passés avec succès ainsi que quelques résultats expérimentaux. Nous continuerons en discutant brièvement comment cette température effective apparaît dans quelques tentatives récentes d'aller au-délà de la thermodynamique et de la mécanique statistique traditionnelles. Finalement, nous présenterons nos conclusions.

Systèmes hors d'équilibre

Pour plusieurs types de systèmes dynamiques (en contact avec un bain thermique ou suffisament chaotiques) on peut définir une quantité à interpréter naturellement comme une production d'entropie. (Comme discuté, par exemple, par Kubo, Toda et Hoshituma dans *Statistical mechanics II : Nonequilibrium statistical mechanics*, pour un système en relaxation cette quantité est donnée par dS/dt avec $S \equiv \int d\mathcal{C} P(\mathcal{C},t)[T \ln P(\mathcal{C},t) + H(\mathcal{C})]$ où $H(\mathcal{C})$ est l'énergie du système et $P(\mathcal{C},t)$ est la distribution de probabilité de la configuration $\mathcal{C}$ à l'instant t. Pour un système forcé et devenu stationnaire la production d'entropie peut-être associée au travail fait par les forces externes.) La production d'entropie s'annule à l'équilibre, quand $P(\mathcal{C},t)$ devient la distribution de Gibbs-Boltzmann. Elle nous permet de distinguer différents systèmes hors d'équilibre et de déterminer pour lesquels nous pourrons essayer de définir une température effective.

Un système fini, qui évolue avec une dynamique générique, où toutes les forces dérivent d'une énergie potentielle tend vers la distribution de Gibbs-Boltzmann dans la limite de temps longs. Une petite perturbation changera peu son état et, une fois éliminée, le système relaxera vers l'équilibre de façon rapide, typiquement exponentielle. La communément appelée mécanique statistique hors d'équilibre s'occupe du retour à l'équilibre de ce type de système.

Au contraire, un système suffisament grand, préparé dans un état loin de l'équilibre, peut rester loin de l'équilibre pendant des périodes très longues qui dépassent les plus longs temps accessibles expérimentalement. Dans la limite de temps longs un tel système est caractérisé par une distribution de probabilité $P(\mathcal{C},t)$ qui n'est pas une petite perturbation de la distribution de Gibbs-Boltzmann. De façon un peu vague on peut séparer ces systèmes en deux groupes. D'abord, il existe un nombre de systèmes qui évoluent avec une forte production d'entropie, un exemple étant la turbulence. Bien que ceux-ci soient de systèmes très intéressants, et encore loin d'être compris en profondeur, nous ne toucherons pas à ce type de problème. En effet, on n'a pas l'espoir de pouvoir développer une extension simple de la thermodynamique et de la mécanique statistique qui soit valable pour eux. Heureusement, il existe aussi un grand nombre de systèmes d'intérêt en physique qui, par contre, évoluent avec une faible production d'entropie. Nous en discuterons quelques uns dans la suite.

Les cas les plus simples à visualiser sont les systèmes qui évoluent par *croissance de domaines*. Leurs propriétés sont, à tout temps fini, déterminées par la dépendance temporelle du rayon moyen des domaines, $R(t)$, et par sa vitesse de croissance, $\dot{R}(t)$. Le temps t, ou "l'âge" du système, est mesuré à partir de l'instant initial de préparation, faite typiquement par une trempe rapide de la phase désordonnée (haute température) à celle ordonnée (basse température). Dans le cas d'un ferromagnétique pur $R(t) \approx t^{1/2}$. La vitesse de déplacement des parois décroît avec l'âge du système, $\dot{R}(t) \approx t^{-1/2}$, ce qui est une loi beaucoup plus lente que l'exponentielle. Si l'on rajoute du désordre, sous la forme de centres d'ancrage où les parois sont figées, $R(t)$ peut devenir encore plus lente. L'archétype du système où l'on observe un fort ralentissement dû au désordre est le ferromagnétique dans un champ local aléatoire. Tous ces systèmes sont loins de l'équilibre thermodynamique tant qu'il existe des parois de domaines.

Une autre famille de systèmes en évolution lente hors d'équilibre est fournie par les *systèmes vitreux*. Ses membres sont multiples : les verres polymériques ou les plastiques, les verres de spin, les verres structuraux, groupe auquel appartient l'exemple le plus naturel, le verre des fenêtres, etc. Les verres structuraux sont typiquement crées par refroidissement d'un liquide. D'abord, à vitesse de refroidissement suffisament rapide, la transition de cristallisation est évitée et le liquide entre dans une phase de "liquide surfondu". Au fur et à mesure que l'on réduit la température du thermostat, le liquide devient très rapidement de plus en plus visqueux. Typiquement, pour un changement de température d'une centaine de degrés, la viscosité croît d'une dizaine d'ordres de grandeur. La température de transition vitreuse entre le liquide surfondu et le verre, T_g, est définie, par convention, comme la valeur où la viscosité arrive à 10^{13} Poise. Les détails de la transition vitreuse dans les autres exemples sont légèrement différents ; pourtant, dans tous ces cas, et contrairement à ce que se produit à la transition ferromagnétique, la transition vitreuse n'est pas accompagnée d'un changement de structure connu. Le temps d'équilibration en dessus de T_g est accessible expérimentalement et l'on étudie les propriétes dynamiques des liquides surfondus à l'équilibre (métastable par rapport au cristal quand celui-ci existe). Au contraire, le temps d'équilibration en dessous de T_g dépasse la fenêtre expérimentale et les mesures sont effectuées dans un régime de dynamique lente hors d'équilibre, caractérisé par les effets de vieillissement. Ces propriétés correspondent au fait que quand le temps s'écoule après la préparation, les systèmes deviennent plus "rigides" et leur relaxation structurelle se ralentit. Une façon de rendre cette description plus précise consiste à comparer la configuration du système au temps d'attente t_w, écoulé après preparation, avec celle atteinte à un temps ultérieur t. Une caractérisation encore plus riche de la dynamique, comme on verra dans la suite, est donnée par les fonctions de réponse : on perturbe le système à un temps t_w et on observe la déviation ultérieure par rapport à l'évolution du même système non perturbé. Dans la phase vitreuse, on observe que les fonctions de corrélation et de réponse dépendent non seulement de la différence entre les temps de mesure, comme d'habitude à l'équilibre, mais elles dépendent aussi du temps d'attente en phase ordonnée, où la mesure de référence a été effectuée.

Les cas mentionnés ci-dessus ont une pure dynamique de relaxation. Qu'est-ce qui arrive à une croissance de domaines, à un liquide dense ou à un verre si on les perturbe faiblement avec une force non conservative ? La croissance de domaines peut être arrêtée par une force non conservative comme un cisaillement homogène. Un exemple très familier est celui d'un mélange d'huile et d'eau. Si on laisse le système reposer, on observera la séparation de phases qui conduit à une configuration avec des gouttes (domaines) de rayon moyen $t^{1/3}$. Si, au contraire, on fait tourner le fluide mixte avec une fourchette, on obtiendra un mélange avec de petites gouttelettes d'huile dans l'eau. Plus on remoue rapidement, plus les gouttelettes seront petites. Donc, les forces non conservatives ont un effet important sur les systèmes vieillissants : un système qui aurait librement vieilli peut être maintenu dans un état stationnaire de relative jeunesse, mais encore loin d'équilibre, en lui injectant une petite quantité d'énergie par le biais d'une telle force. Cet exemple illustre une famille de *systèmes faiblement sollicités* avec une dynamique stationnaire mais très lente et hors d'équilibre à laquelle nous nous intéresserons dans la suite.

Finalement, la dynamique des *systèmes granulaires* sous faible sollicitation reçoit, en ce moment, une attention renouvellée. Les systèmes granulaires sont faits d'un grand nombre de grains de taille macroscopique. L'énergie potentielle nécessaire pour déplacer un grain d'une distance égale à son diamètre, mgd, est beaucoup plus grande que l'énergie thermique caractéristique, T. En conséquence, en l'absence d'un forçage externe, les systèmes granulaires sont bloqués dans des configurations métastables de basse densité. Par ailleurs, quand l'énergie est doucement injectée dans le système sous la forme d'un cisaillement, une vibration ou un "tapping", les transitions entre différentes configurations sont possibles et le système relaxe lentement vers des configurations d'une plus grande densité. Plusieurs similitudes entre la dynamique de la matière granulaire et celle des verres ont été identifiées récemment.

Aucun des systèmes introduits dans les quatre paragraphes précédents ne peut être décrit par un état stationnaire caractérisé par la distribution de Gibbs-Boltzmann, ou même une petite perturbation autour d'elle. Pourtant, dans la limite de long temps d'attente ou quand on les perturbe faiblement ils évoluent dans une limite de faible production d'entropie.

Définition des températures effectives

Le fait que l'on puisse définir une température effective pour les systèmes hors d'équilibre avec une dynamique lente a été suggéré par la solution exacte d'une famille de modèles. Ces modèles, assez simplifiés, ont été proposés pour décrire le comportement des verres de spin et structuraux. Ce sont des modèles en champ moyen, similaires au modèle ferromagnétique d'Ising avec une connectivité infinie bien que plus compliqués et donc plus riches. La connectivité infinie (ou la dimension infinie) nous fait perdre toute notion de distance à l'intérieur du système mais elle nous fait gagner en simplicité de calcul pour trouver une solution analytique. Leur solution décrit, du moins de façon qualitative, la dynamique vieillissante de la croissance de domaines, celle des verres et aussi le régime avec une dynamique lente stationnaire des systèmes faiblement sollicités.

Un des résultats principaux de la solution analytique est la nécessité de modifier la relation de fluctuation – dissipation (FD) reliant les réponses linéaires, $R(t, t_w)$, aux corrélations des fluctuations spontannées, $C(t, t_w)$. La solution est telle que, dans la limite asymptotique d'un temps d'attente long pris *après* la limite thermodynamique, la réponse linéaire $\chi(t, t_w) \equiv \int_{t_w}^{t} ds\, R(t, s)$ approche une limite :

$$\lim_{\substack{t_w \to \infty \\ C(t,t_w)=C}} \chi(t, t_w) = \chi(C) \; . \quad (1)$$

Par simple dérivation de cette relation par rapport au temps d'attente t_w on trouve que l'opposé de l'inverse de la pente de la courbe $\chi(C)$ est un paramètre qui remplace la température dans la relation FD. Donc, en utilisant l'éq. (1) on définit une température effective,

$$T_{eff}(C) \equiv -(\chi'(C))^{-1} \; , \qquad (2)$$

qui peut dépendre de la corrélation. Dans la Section suivante nous montrerons que cette quantité peut avoir les propriétés d'une température dans le sens décrit dans l'Introduction.

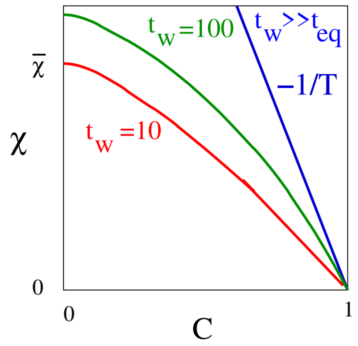

Figure 1 – *L'approche vers le comportement asymptotique de la courbe paramétrique de la réponse intégrée en fonction de la corrélation. Pour tout temps d'attente t_w plus long que le temps d'équilibration la courbe limite est une ligne droite de pente $-1/T$, avec T la température d'équilibre du système.*

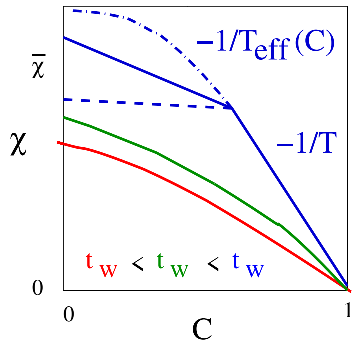

Figure 2 – *La construction de la figure précédente pour un cas hors d'équilibre dans la limite de faible production d'entropie. Pour tout temps d'attente t_w suffisament long la courbe asymptotique existe et peut prendre trois formes, selon le système consideré. Les trois cas ont une première partie linéaire avec une pente $-1/T$ et une deuxième partie qui a pour pente a) 0, b) $-1/T^*$, c) $-1/T_{eff}(C)$.*

Le théorème de fluctuation – dissipation (FDT) est facile à comprendre de façon graphique. Prenons un temps d'attente t_w égal à, par exemple, 10 unités de temps après la préparation du système et traçons la courbe $\chi(t, t_w)$ en fonction de $C(t, t_w)$ en utilisant t comme un paramètre (t varie entre t_w et l'infini). Si l'on prend une corrélation normalisée à 1 à temps égaux, la courbe paramètrique part du point $(C(t_w, t_w) = 1, \chi(t_w, t_w) = 0)$ et elle arrive au point $(C(t \to \infty, t_w) \to 0, \chi(t \to \infty, t_w) = \overline{\chi})$. Sans perte de généralité, on suppose que la corrélation décroît à zéro. Cette première courbe est tracée en rouge sur les Figs. 1 et 2. Maintenant, on choisit un temps d'attente plus long, disons $t_w = 100$ unités de temps, et on reproduit la construction de la courbe parametrique. On trouve les courbes vertes des Figs. 1 et 2. Si l'on fait cette construction pour un temps d'attente suffisamment long, la courbe parametrique approche une courbe limite $\chi(C)$, representée par les courbes bleues. Quand le système s'équilibre avec son environnement, la construction s'approche d'une ligne droite de pente $-1/T$. C'est la situation de la Fig. 1 et la thèse du FDT. Par contre, les systèmes loins d'équilibre qui évoluent avec une faible production d'entropie tendent vers une courbe asymptotique $\chi(C)$ différente d'une simple droite. Pour les modèles résolubles on distingue trois formes, dessinées sur la Fig 2, qui correspondent à un ferromagnétique, aux verres structuraux et aux verres de spin. Plusieurs études numériques effectuées avec des modélisations plus réalistes des trois cas ont confirmé que la limite existe et que le comportement asymptotique ressemble aux prédictions des modèles en champ moyen.

Les courbes asymptotiques de la Fig. 2 ont une forme particulière. Elles ont une partie linéaire avec la pente $-1/T$ entre $C(t_w, t_w) = 1$ et une valeur de la corrélation qu'on appellera q_{ea}. Ensuite, la courbe a une deuxième partie non-triviale. La séparation entre les deux parties est nette quand il existe une claire séparation d'échelles temporelles de relaxation. Cette séparation est facile à visualiser dans le cas d'une croissance de domaines dans un ferromagnétique. Si les temps t et t_w sont très proches, les parois de domaines ne se déplacent pas entre t et t_w et on observe la dynamique due aux fluctuations thermiques à l'intérieur des domaines. Cette dynamique ressemble celle de l'équilibre car le système total est une juxtaposition de domaines des deux états d'équilibre. Au contraire, si les temps t et t_w s'éloignent, les domaines croissent et la dynamique est celle des parois. Le plot paramétrique asymptotique est donné par la ligne bleu en trais de la Fig. 2 avec les pentes $-1/T$ et $-1/(T^* \to \infty)$. Dans le cas des verres on observe aussi une séparation d'échelles temporelles dans la relaxation des corrélation qui, en fonction de $t - t_w$, ont un plateau à la valeur q_{ea} (en échelle logarithmique). Le comportement asymptotique pour les verres est celui de la courbe bleue entière de la Fig. 2. Finalement, les verres de spin (en champ moyen) approchent la courbe bleu en trais mixtes qui correspond à une succession d'échelles temporelles, chacune avec une température $T^*(C)$. La raison pour laquelle chaque système se comporte de cette manière reste encore mal comprise.

Le comportement des systèmes faiblement sollicités sont légèrement simplifiés par rapport aux systèmes vieillissants : leur relaxation devient stationnaire mais elle maintient la séparation d'échelles temporelles. Par exemple, la corrélation d'un liquide surfondu sous cisaillement homogène approche un état stationnaire hors d'équilibre et la construction paramétrique ressemble aux courbes de la Fig. 2 où le temps d'attente est remplacé par l'amplitude de la perturbation. Ainsi, la courbe rouge correspond à un assez fort cisaillement, la verte à un cisaillement d'amplitude intermédiaire tandis que la courbe bleue entière correspond à la limite de cisaillement nul.

Le fait que la température effective contrôle la dynamique de relaxation lente suggère qu'elle apparaîtra aussi dans des systèmes où la dynamique microscopique n'est pas thermique, mais pour lesquels une séparation d'échelles temporelles rapide-lente se développe au cours du temps. En effet, on observe l'apparition d'une température effective pour des systèmes aussi exotiques que les verres de spin quantiques et certains modèles de matière granulaire.

Les discussions précédentes montrent que les échelles temporelles jouent un rôle très important. Pour les systèmes en relaxation, nous avons argumenté que la courbe asymptotique apparaît dans la limite $t_w \to \infty \quad N \to \infty$. Pour un système de taille grande mais finie, le temps d'équilibration est aussi fini. En conséquence, la courbe limite $\chi(C)$ aura un temps de vie borné par le temps d'équilibration. Pour les temps d'attente de cet ordre la courbe $\chi(C)$ commencera lentement à varier pour s'approcher de l'asymptote d'équilibre, la ligne droite de pente $-1/T$.

Encadré 1

LES MODELES

Les résultats analytiques ont été d'abord obtenus pour une famille de modèles définis par la Hamiltonien

$$H_J[\mathbf{s}] \sum_{i_1<\ldots<i_p} J_{i_1<\ldots<i_p}\, s_{i_1}\ldots s_{i_p} \qquad (3)$$

où $J_{i_1<\ldots<i_p}$ sont des couplages aléatoires tirés d'une distribution Gaussienne, $\mathbf{s}=(s_1,\ldots,s_N)$ est un vecteur de spins qui peut être sphérique, $s^2=N$, ou bien d'Ising, $s_i=\pm1$, et p est un paramètre, $p\geq 2$.
Plus récemant on a montré qu'ils sont aussi valables pour toute approche perturbative de resommation infinie aux modèles plus réalistes de spin ou particules avec des interactions à portée finie, sous la supposition de séparation d'échelles temporelles.
Les résultats numériques correspondent à plusieurs modèles de verres et de matière granulaire. Le comportement des liquides simples, formés par des particules sphériques, est bien décrit par un mélange binaire de particules interagissant par un potentiel de Lennard-Jones :

$$V(\mathbf{r}_{ij}) = 4\epsilon_{ij}\left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{|\mathbf{r}_{ij}|}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{|\mathbf{r}_{ij}|}\right)^{6}\right] . \qquad (4)$$

Le système est formé par N_A (N_B) particules de masse m_A (m_B). Un choix des paramètres approprié conduit à une transition numérique à T_g où le temps de relaxation dépasse celui accessible par la simulation. En choisissant le couple d'observables $A_k(t) = N_A^{-1}\sum_{j=1}^{N_A}\epsilon_j e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_j(t)}$ et $B_k(t) = 2\sum_{j=1}^{N_A}\epsilon_j \cos(\mathbf{k}\mathbf{r}_j(t))$ on construit la fonction de corrélation $C_k(t,t_w)\equiv[\langle A_k(t)B_k(t_w)\rangle]$. On prend la moyenne sur les histoires thermiques et sur le variables aléatoires ϵ_i, $=\epsilon_i=\pm1$ avec probabilité $1/2$. Si on perturbe le fluide avec une force $\mathbf{F}_i(\mathbf{k},t)\equiv-\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}_i}(-hB_k(t))$ agissant sur chaque particule A pendant la période $[t_w,t]$, à l'équilibre, la réponse intégrée de l'observable A_k moyennée sur les histoires thermiques et les variables aléatoires ϵ_i, est reliée à la corrélation C_k par le FDT *:*

$$\chi_k(t,t_w) \;=\; \frac{1}{T}\left(C_k(t_w,t_w)-C_k(t,t_w)\right) . \qquad (5)$$

Hors d'équilibre cette rélation est modifée, comme montré sur la Fig. 5.

Tests thermodynamiques

La pente de la courbe paramétrique $\chi(C)$ est donc identifiée comme une température effective dépendant de la valeur de la corrélation. Mais, peut-on vraiment appeler cette quantité "température"? Dans la suite nous détaillons les propriétés de la définition (2) qui nous permettent d'affirmer que cette quantité est une vraie température.

Thermométrie Une température doit pouvoir se mesurer avec un thermomètre. Dans l'encadré 2, nous expliquons une méthode de mesure de la température effective qu'il est possible de mettre en œuvre numériquement et expérimentalement.

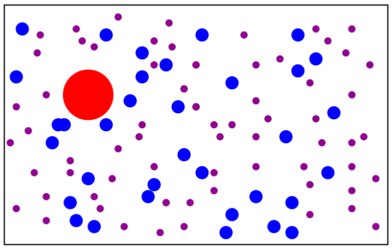

Figure 3 – *Un schéma de la particule traceur (en rouge) immergée dans le liquide binaire de particules grandes (en bleu) et petites (en magenta).*

Une réalisation de cette mesure correspond à une généralisation de l'expérience du mouvement Brownien de Perrin : on suit l'évolution de l'énergie d'une particule traceur immergée dans le fluide que l'on veut étudier. Si le fluide est à l'équilibre à la température T, au bout d'une courte période d'équilibration, l'énergie cinétique moyenne de la particule approche $dT/2$, avec d la dimension de l'espace. Par contre, si le fluide est un liquide dense hors d'équilibre, on peut choisir la masse du traceur pour examiner la dynamique rapide, ou bien la dynamique lente, du fluide. La particule aura une énergie cinétique moyenne $E_{cin} = dT_{eff}/2$ avec T_{eff} la valeur de la température effective dans l'échelle temporelle explorée. Berthier et Barrat ont réalisé cette mesure numériquement en utilisant un liquide dense sous cisaillement homogène en contact avec un bain thermique de température T comme fluide et une particule de Lennard-Jones de masse m_{tr} comme traceur. La Fig. 3 représente schématiquement une configuration instantanée du liquide binaire et du traceur. La Fig. 4 montre la valeur asymptotique de la composante transverse au cisaillement de l'énergie cinétique du traceur en fonction de sa masse. On voit clairement comment la température effective $T_{eff} = m_{tr}\langle v_z^2\rangle$ passe de la valeur T à la valeur $T^* > T$ pour les grandes masses. La transition entre les deux valeurs est très douce et se passe sur plusieurs ordres de grandeur. L'interpretation de ce résultat est simple : une traceur leger réagit aux mouvements rapides du liquide, c'est-à-dire à l'echelle rapide qui suit la température du bain thermique T tandis qu'un traceur très lourd suivra seulement la relaxation structurelle très lente du liquide qui est controlée par T^*.

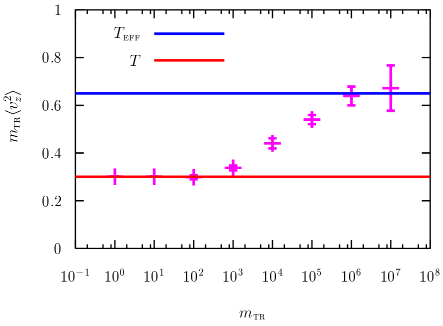

Figure 4 – *La valeur asymptotique de $m_{tr}\langle v_z^2\rangle$ pour le traceur de masse m_{tr} qui se déplace dans un liquide de Lennard-Jones binaire soumis à un cisaillement homogène, en fonction de la masse du traceur. D'après Berthier et Barrat.*

<u>Equilibrations partielles et flux de chaleur</u> (Loi zéro de la thermodynamique.) On s'attend à ce qu'une température, même si elle est définie hors d'équilibre, contrôle la direction des flux de chaleur et les équilibrations partielles des observables en interaction.

La thermalisation des différents degrés de liberté est bien définie seulement dans la limite des petits échanges de chaleur ; c'est-à-dire pour les longs temps d'attente ou bien sous une force non-conservative infinitésimale. La thermalisation est possible seulement pour les observables qui évoluent sur les mêmes échelles temporelles. En conséquence, si la notion de température effective est correcte, des observables différentes en interaction, qui évoluent sur la même échelle temporelle, doivent acquérir la même valeur de la température effective. (Deux observables sont en interaction si la réponse d'une observable à une perturbation appliquée sur l'autre est différente de zéro.) Cette propriété, prouvée pour les modèles en champ moyen, ainsi que pour toute approximation perturbative des modèles réalistes avec une dynamique lente et une séparation d'échelles temporelles de relaxation, a été récemment testée numériquement. La Fig. 5 montre les résultats pour le liquide dense sous cisaillement homogène. La mesure correspond à la température effective associée aux corrélations "incohérentes" des particules d'un type et de l'autre pour plusieurs valeurs du vecteur d'onde. Le fait que toutes les courbes soient parallèles montre l'equilibration partielle de la dynamique lente.

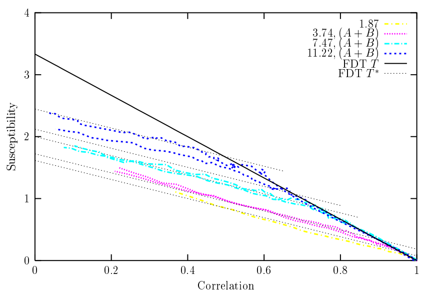

Figure 5 – *Etude de la température effective d'un système de particules de Lennard-Jones de deux types, A et B, dans leur phase liquide sous un cisaillement homogène. La figure montre le plot paramétrique entre la réponse linéaire integré sur un interval temporel de longueur $t - t_w$, $\chi(k; t - t_w)$, et la corrélation $C(k; t - t_w)$ pour $k = 1.87, 3.74, 7.47, 11.22$ (voir l'encadré 2). La droite de pente $-1/T$ attendue à l'équilibre est representée par une ligne noire tandis que la pente des lignes noires paralelles (en pointillé) indiquent la valeur de T^* (voir Fig. 4). D'après l'étude numérique de Berthier et Barrat.*

On peut aussi vérifier que les échanges de chaleur s'effectuent des hautes températures effectives vers les plus basses. Pourtant, le fait qu'on puisse avoir une équilibration partielle à une valeur de température effective plus haute que celle des deux observables indépendantes, comme il a été observé pour certains modèles en champ moyen, reste misterieux.

<u>Bains thermiques auxiliares</u> Une vérification supplémentaire du caractère thermodynamique de la température effective vient de l'action de bains thermiques complexes sur la dynamique du système. Par exemple, on peut étudier l'effet d'un couplage à un bruit blanc de température T_1 et à un bruit coloré de température T_2. Comme prévu, on vérifie que le temps caractéristique du bain (pour l'exemple $\tau_1 \to 0$ et τ_2 fini) détermine l'échelle temporelle auquelle sa température apparaît dans le système, dans la relation FD.

Expériences

Plusieurs expériences pour mesurer la température effective ont été réalisées et quelques unes sont en cours. Nous présentons dans la Fig. 6 les résultats de Grigera et Israeloff pour le glycerol en phase vitreuse. La figure montre l'évolution temporelle de la température effective. La température de gel du glycerol est $T_g = 196\,K$ tandis que celle du bain thermique utilisé est $T = 179.8\,K$. La mesure a été effectuée à une fréquence (qui correspond à $\omega = (t - t_w)^{-1}$, approximativement) fixe, $\omega = 7.7 Hz$. Pour une séparation d'échelles temporelles parfaite, la courbe attendue a une forme d'echelon comme celle dessiné avec des traies bleus : pour ωt petit on s'attend à avoir une valeur $T^* > T$ tandis que pour $\omega t \gg 1$ on s'attend à retrouver la température du bain thermique T. L'expérience montre que la température effective évolue très lentement de la valeur T^* à la valeur T avec un long transitoire entre l'une et l'autre. Bellon, Ciliberto et Laroche à l'ENS-Lyon ont réalisé des expériences similaires en utilisant la laponite et Hérisson et Ocio au

SPEC-Saclay ont étudié le comportement d'un verre de spin isolant.

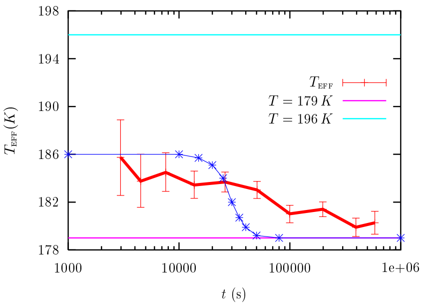

Figure 6 – *L'évolution temporelle de la température effective d'un échantillon de glycerol. Mesure effectué à fréquence fixe* $\omega = 7.7 Hz$. *D'après Grigera et Israeloff.*

Mécanique statistique

Naturellement, le prochain pas est de se demander si on peut utiliser la température effective pour développer une thermodynamique et une mécanique statistique pour les systèmes hors d'équilibre avec une faible production d'éntropie.

L'usage de potentiels thermodynamiques généralisés avec la température effective comme paramètre supplémentaire a été proposé. Pour les modèles vitreux en champ moyen on peut donner un sens precis à ces extensions. Pourant, leurs domaines de validité dans une situation plus réaliste reste un problème ouvert et difficile à valider.

Dans les années 80, S. F. Edwards a ennoncé l'hypothèse que les propriétés stationnaires de la matière granulaire dense sous faible sollicitation, sont déterminées par une distribution plate des configuration totalement bloquées (où aucun grain n'a la possibilité de se déplacer ce qui est possible car la température externe est nulle). En suivant une démarche "microcanonique", le logarithme du nombre des configurations bloquées à énergie constante définit une entropie et, par dérivation par rapport à l'énergie, la température d'Edwards.

Cette température peut être calculée pour les modèles en champ moyen à température nulle. On trouve qu'elle coïncide avec la valeur de la température effective définie en (2). Ce résultat a poussé beaucoup de chercheurs à essayer de valider la distribution plate d'Edwards, dans une grande variété de modèles vitreux et granulaires en dimension finie. A présent, on a exhibé des modèles pour lesquels la distribution d'Edwards donne de très bons résultats et quelques autres où elle faillit, tandis que la définition de température effective reste valable (le modèle d'Ising en champ aléatoire en est un exemple). Ce sujet de recherche est très active. Un travail important est encore nécessaire pour déterminer les limites de validité de l'idée d'Edwards.

Conclusions

Nous avons présenté des idées récentes pour attaquer les problèmes avec une dynamique lente hors d'équilibre. Une grande activité se développe en ce moment pour et-taindre ces idées mais aussi pour déterminer ces limites de validité.

Remerciements

Je tiens a remercier J. Kurchan et L. Peliti pour notre collaboration sur ce sujet ; J-L Barrat, L. Berthier, T. Grigera et N. Israeloff pour m'avoir transmit leurs donnés numériques et expérimentales et G. Semerjian pour sa lecture critique du manuscrit.

POUR EN SAVOIR PLUS

Cugliandolo (L.F.), Kurchan (J.), Peliti (L.), « Energy flow, partial equilibration and effective temperatures in systems with slow dynamics », *Phys. Rev. E 55*, (1997), 3898.

Cugliandolo (L.F.), Kurchan (J.), « A scenario for the dynamics in the small entropy production limit », *J. Phys. Soc. Japan 69*, (2000), 247.

Barrat (J.-L.), Berthier (L.), « Nonequilibrium dynamics and fluctuation-dissipation relation in a sheared fluid », *J. Chem. Phys. 116*, (2002), 6228.

Cugliandolo (L.F.), « Slow nonequilibrium dynamics : parallels between classical and quantum glasses and gently driven systems », *cond-mat/0107596*, en 4th Discussion Meeting on Complex phenomena, Crete, Greece, (2001).

Bouchaud (J.-P.), Cugliandolo (L.F.), Kurchan (J.), Mézard (M.), « Out of equilibrium dynamics in spin-glasses and other glassy systems », *cond-mat/9702070 en Spin-glasses and random fields, A. P. Young Ed.*, World Scientific, (1998).

Grigera (T.), Israeloff (N.), « Observation of fluctuation-dissipation-theorem violations in structural glasses », *Phys. Rev. Lett. 83*, (2000), 5083.

Article proposé par : Leticia F. Cugliandolo[1]

[1] *Laboratoire de Physique Théorique de l'ENS, 24 rue Lhomond, Paris 5e et Laboratoire de Physique Théorique et Hautes Energies, Jussieu, 4 Place Jussieu, Tour 16 1er étage, Paris 5e, email : leticia@lpt.ens.fr.*

Encadré 2

MESURES DE TEMPERATURE

La température d'un objet est mesurée en le couplant à un thermomètre pendant un intervalle suffisamment long pour qu'il n'y ait plus d'échanges de chaleur. On appele $t = 0$ l'instant où l'on couple le thermomètre à l'objet. Par souci de simplicité on décrit le thermomètre par une seule variable x. Pour avoir une mesure statistique de la température on couple le thermomètre à M copies indépendantes de l'objet. Si chaqun est caractérisé par une variable $\vec{\phi}_\alpha$, $\alpha = 1, \ldots, M$, l'énergie du système totale est

$$E_{tot} = m\frac{\dot{x}^2}{2} + V(x) + \sum_{\alpha=1}^{M} E(\vec{\phi}^\alpha) - \frac{k}{\sqrt{M}}x\sum_{\alpha=1}^{M} A(\vec{\phi}^\alpha) ,$$

avec $V(x)$ l'energie potentielle du thermomètre isolé et $E(\vec{\phi})$ celle de l'objet α isolé. Pour une grande valeur de M, le dernier terme agit comme un champ infinitésimal $kx/\sqrt{M}$ couplé à l'observable $A(\vec{\phi}^\alpha)$. L'équation du mouvement du thermomètre est

$$m\ddot{x}(t) = -\frac{\partial V(x)}{\partial x(t)} - \frac{k}{\sqrt{M}}\sum_{\alpha=1}^{M} A(\vec{\phi}^\alpha)(t) . \qquad (6)$$

On choisit une observable A avec $\langle A(\vec{\phi})\rangle_{k=0} = 0$ où $\langle\bullet\rangle$ représent la moyenne sur différentes histoires ou bien une moyenne sur différents objets, par exemple, $\langle f\rangle = 1/M\sum_{\alpha=1}^{M} f_\alpha$. (Si la moyenne de A n'est pas nulle on utilise la différence entre l'observable et sa moyenne.) L'indice $k = 0$ signale que la moyenne est prise sans champ appliqué. On note $\langle\bullet\rangle_k$ la moyenne avec un champ appliqué. L'éq. (6) peut s'écrire

$$m\ddot{x}(t) = -\frac{\partial V(x)}{\partial x(t)} + k^2\int_0^t ds\, R(t,s)x(s) + \rho(t) \qquad (7)$$

avec $R(t,s)$ la réponse linéaire de $A(\vec{\phi})$ au changement $E_{tot} \to E_{tot} - k/\sqrt{M}\, x\, A(\vec{\phi})$ effectué au temps s. La force $\rho(t)$ est une somme de M variables aléatoires indépendantes et, pour M large, elle devient une variable gaussienne avec moyenne nulle et variance :

$$\langle\rho(t)\rho(s)\rangle_k = k^2 C(t,s) = k^2\langle A(\vec{\phi})(t)A(\vec{\phi})(s)\rangle \qquad (8)$$

au premier ordre en k. L'évolution du thermomètre est determinée par une équation de Langevin avec un bruit $\rho(t)$ corrélé et dû aux objets.
Si les objets sont équilibrés avec leur environnement, le FDT *(voir l'encadré 1) assure que la réponse linéaire $R(t,s)$ est reliée aux fluctuations spontanées $C(t,s)$ par l'éq. (1) où T est la température du bain thermique. Le thermomètre est couplé à un bain coloré et équilibré et il arrivera à s'équilibrer.*

Imaginez maintenant que les objets ne sont pas équilibrés mais que leur réponse linéaire et leur corrélation relaxent selon deux échelles temporelles :

$$R(t,s) = \begin{cases} r_1(t-s) & si \quad t-s \ll s \\ t^{-1}\, r_2\,(s/t) & si \quad s/t = O(1) \end{cases}$$
$$C(t,s) = \begin{cases} c_1(t-s) & si \quad t-s \ll s \\ c_2\,(s/t) & si \quad s/t = O(1) \end{cases}$$

$$r_1(t-s) = \frac{1}{T}\partial_s c_1(t-s)\ , \quad r_2\left(\frac{s}{t}\right) = \frac{t}{T^*}\partial_s c_2\left(\frac{s}{t}\right)$$

avec T la température du bain thermique et T^* une valeur différente. La lecture du thermomètre, définie comme la valeur de son énergie interne asymptotique, est déterminée par les caractéristiques du thermomètre. Si on prend un oscillateur comme thermomètre, avec une fréquence caractéristique ω_0, on trouve

$$E_{therm} = \frac{\omega_0\tilde{C}(\omega_0,t_w)}{\chi''(\omega_0,t_w)} \qquad (9)$$

où $\tilde{C}(\omega_0,t_w)$ est la transformée de Fourier de la corrélation par rapport à la différence des temps et $\chi''(\omega_0,t_w)$ est la susceptibilité hors phase. Si la fréquence caractéristique ω_0 est très haute le thermomètre évaluera l'évolution de l'objet pendant la première échelle temporelle, $t-s \ll s$, et on retrouvera T comme valeur de la température. Si, au contraire, son temps caractéristique est tel qu'il examine le comportement de l'objet pendant les échelles temporelles longues, $s/t = O(1)$, on obtiendra T^* comme résultat de la mesure.
On peut facilement généraliser cette discussion à un problème avec plusieurs échelles temporelles, chacune avec sa valeur de température effective, tirée de la modification du rapport FDT *dans l'échelle considerée.*

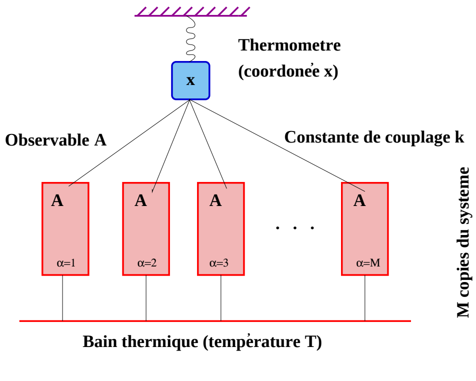

***Figure** 7 – Schéma de mesure.*