



HAL
open science

Lignes de percolation dans un fluide supercritique

Nicolas Sator

► **To cite this version:**

Nicolas Sator. Lignes de percolation dans un fluide supercritique. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université Paris Sud - Paris XI, 2000. Français. NNT: . tel-00001823

HAL Id: tel-00001823

<https://theses.hal.science/tel-00001823>

Submitted on 16 Oct 2002

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.

ORSAY
N° D'ORDRE : 6224

<p style="text-align: center;">UNIVERSITÉ DE PARIS-SUD U.F.R. SCIENTIFIQUE D'ORSAY</p>

THÈSE

présentée
pour obtenir

**Le GRADE de DOCTEUR EN SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ PARIS XI ORSAY**

par

Nicolas SATOR

Lignes de percolation dans un fluide supercritique

Soutenue le 20 Septembre 2000 devant la commission d'examen :

MM.	Daniel	BEYSENS	rapporteur
	Xavier	CAMPI	directeur de thèse
	Antonio	CONIGLIO	
	Hans	HERRMANN	rapporteur
	Hendrik-Jan	HILHORST	président
	Hubert	KRIVINE	co-directeur de thèse
	Dominique	LEVESQUE	invité

à Isabelle

Remerciements

C'est un plaisir de commencer cette page en évoquant mes directeurs de thèse, Xavier Campi et Hubert Krivine. Ils ont tout deux guidé mes premiers pas dans la Recherche en faisant preuve d'une patience, d'une disponibilité et d'une pédagogie sans égales. J'ai non seulement bénéficié de leurs compétences et de leur vision générale de la Physique, mais également de leur humour et de leur enrichissante culture. Hubert et Xavier, merci !

J'ai eu par ailleurs le privilège de collaborer avec Eric Plagnol, qui m'a offert l'opportunité de confronter nos modèles à l'expérience. Sa curiosité insatiable et sa volonté de comprendre le fond des choses ont grandement contribué à l'avancée de nos travaux.

Je remercie Henk Hilhorst d'avoir présidé le jury de thèse et de m'avoir fait part de ses remarques constructives à propos du manuscrit. Pour son aide précieuse, notamment dans mon apprentissage des méthodes numériques, je remercie chaleureusement Dominique Levesque qui a également accepté d'être membre du jury. Je suis reconnaissant à Daniel Beysens et Hans Herrmann qui ont consacré du temps à la rédaction des rapports de thèse pendant la période estivale ! Je souhaite enfin exprimer ma gratitude à Antonio Coniglio pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail en acceptant de faire parti du jury.

J'ai commencé ma thèse à la Division de Physique Théorique de l'Institut de Physique Nucléaire d'Orsay dirigée par Xavier Campi et l'ai achevée au nouveau Laboratoire de Physique Théorique et Modèles Statistiques dont le directeur est Alain Comtet. Je les remercie d'avoir mis à ma disposition tous les moyens nécessaires à la réalisation de ce travail. Le LPTMS m'a offert un environnement scientifique et humain motivant et enrichissant, que ses membres en soient remerciés, en particulier Oriol Bohigas, Patricio Leboeuf et Olivier Martin. J'ai notamment pu compter sur Claude Jacquemin, le spécialiste ès Linux, toujours prêt à intervenir en cas de problème. L'expérience de deux vétérans de la thèse, Christophe Texier et Jérôme Houdayer, m'a été très utile ; je les remercie, ainsi que les autres thésards du LPTMS. Un grand merci à Nadine Rohart et Martine Thouvenot pour

leur aide efficace concernant les diverses démarches administratives ainsi qu'à Michèle Verret.

Cette thèse marque la fin de mes études et il est temps pour moi de remercier les professeurs qui ont donné naissance à mon intérêt pour la Physique. Je pense tout particulièrement à M^{elle} Vianney et M. Dixmier, mes professeurs de Physique au lycée et à Murat Boratav qui m'a mis le pied à l'étrier en DEUG. Je tiens également à remercier Claude Aslangul pour son soutien amical et ses judicieux conseils.

Marie-Thérèse, que serai-je devenu sans toi ? Tes encouragements au quotidien et ta bonne humeur ont été déterminants pendant ces années à Orsay. Toi qui aime tant lire, tu as du prendre beaucoup de plaisir à relire deux fois cette thèse !

J'ai été ravi de partager mon bureau successivement avec Marcelle au grand cœur et Samuel aux grandes foulées. Leur gentillesse et leurs conseils m'ont beaucoup touché et ont contribué à rendre très agréable mon séjour au laboratoire.

Julien Husson a effectué un stage sous la direction d'Hubert Krivine, je le remercie pour ses questions pertinentes et sa recherche bibliographique sur les applications industrielles des fluides supercritiques. Merci également à Vito Latora pour sa joie de vivre italienne et ses encouragements avant la soutenance.

Ces années de thèse ont vu la formation d'une joyeuse bande d'apprentis-chercheurs d'Orsay au sein de laquelle règne une ambiance formidable, depuis les Rencontres Jeunes Chercheurs de Grasse à celles de Sancerre en passant par la renaissance des Assemblées Jeunes Thésards. Merci à vous mes amis : Cristina, Elias, Jérôme, Julien, Murielle, Olivier et Santiago. Je tiens également à remercier les autres thésards que j'ai eu le plaisir de fréquenter : David, Florent, Laurence, Marjorie et Sébastien.

Mes parents et mon frère ont le mérite de me supporter depuis longtemps et en particulier depuis trois ans. Leur soutien moral et gastronomique est pour beaucoup dans ce travail de thèse.

Table des matières

Introduction	9
1 Histoires d'amas	13
1.1 Introduction	13
1.1.1 Définition d'un fluide simple	13
1.1.2 De la thermodynamique à la morphologie d'un fluide simple	14
1.2 Amas et Condensation	16
1.2.1 Amas de Mayer	17
1.2.2 Amas de Frenkel	19
1.2.3 Amas de Fisher	20
1.3 Amas et lignes de percolation	26
1.3.1 Amas d'Ising	27
1.3.2 Amas de Coniglio-Klein	30
1.3.3 Amas de Swendsen-Wang	33
1.4 Amas énergétiquement stables	35
1.4.1 Critères de stabilité des amas	35
1.4.2 Amas localement stables	36
1.4.3 Amas globalement stables	40
2 Ligne de percolation des amas stables	43
2.1 Introduction	43
2.2 Etude de la ligne de percolation	45
2.2.1 Localisation dans le diagramme de phase	45
2.2.2 Détermination des exposants critiques	49
2.2.3 Conservation de l'énergie le long de la ligne de percolation	52
2.3 Comparaison avec les amas globalement stables	53
2.4 Distribution en taille des amas stables sur la courbe de coexistence liquide-gaz	56
2.5 Autres lignes dans la phase supercritique	56
2.6 Applications aux systèmes de petites tailles	59

3 Propriétés des amas stables	65
3.1 Introduction	65
3.2 Morphologie des amas	66
3.3 Stabilité énergétique des amas	68
3.3.1 Températures effectives	68
3.3.2 Energie interne	73
3.3.3 Stabilité par émission de monomères	74
3.3.4 Bilan d'énergie le long de la ligne de percolation	76
3.4 Durée de vie des amas	78
3.4.1 Dans le fluide	81
3.4.2 Dans le vide	84
4 Mise en évidence expérimentale	85
4.1 Introduction	85
4.2 Expériences dans des systèmes macroscopiques	85
4.3 Expériences et simulations dans de petits systèmes	89
4.3.1 Simulation numérique de l'expansion d'une gouttelette	89
4.3.2 Analyse d'une expérience de fragmentation de noyaux d'or	91
Résumé et perspectives	101
A Percolation	105
B Modèle de gaz sur réseau	109
C Formalisme du gaz parfait d'amas	113
D Formalisme et amas de Hill	117
D.1 Formalisme	117
D.2 Amas de Hill	118
E Percolation en gaz sur réseau	123
F Paramètres des simulations numériques	127
F.1 Algorithme de Monte-Carlo	127
F.2 Dynamique Moléculaire	128
Bibliographie	129

Introduction

Le sujet de cette thèse est la structure en amas de la phase supercritique d'un fluide simple et ses possibles manifestations physiques. Les problèmes que nous allons aborder concernent à la fois la physique statistique et la physique des fluides classiques.

Le terme générique de fluide simple recouvre une très large variété de systèmes physiques allant des gaz nobles à la matière nucléaire en passant par les fluides binaires. Ces systèmes ont un point commun : l'interaction entre leurs constituants élémentaires, dont on néglige la structure interne, peut être modélisée par un potentiel attractif à courte portée et un cœur dur répulsif. Les propriétés thermodynamiques qui découlent d'un tel potentiel ont fait l'objet d'un nombre considérable de travaux et sont bien connues aujourd'hui. Le diagramme de phase des fluides simples a notamment été déterminé et l'on sait qu'au-dessus d'une certaine température, appelée "température critique"¹, le fluide est sous la forme d'une phase unique : la phase supercritique. L'homogénéité de la densité suggère, au premier abord, que la phase supercritique n'est constituée que de monomères, c'est-à-dire d'amas à une particule. C'est sans doute le cas à très haute température ; cependant, à des températures suffisamment basses mais supérieures à la température critique, l'attraction entre les particules favorise la formation d'amas. L'un des buts de cette thèse est précisément de mettre en évidence, dans le cadre d'un modèle de fluide réaliste, la présence d'amas dans la phase supercritique et d'établir une correspondance entre les grandeurs thermodynamiques et les propriétés géométriques qui caractérisent ces amas.

La connaissance de la morphologie d'un fluide en termes d'amas, pour des conditions thermodynamiques données, présente un intérêt tant sur le plan de la recherche fondamentale que pour les nombreuses applications industrielles qui utilisent les fluides supercritiques.

La principale difficulté pour établir une correspondance entre les grandeurs géométriques et les propriétés thermodynamiques d'un fluide est de choisir une "bonne" définition des amas. Cette définition n'est évidemment

¹Ou "phase hypercritique".

pas universelle mais dépend du contexte physique, comme on peut le constater dans les exemples qui suivent. Des travaux fondateurs ont cherché à interpréter la condensation comme l'apparition d'un amas macroscopique. C'est le cas notamment du formalisme développé par J.E. Mayer (1937) pour écrire la fonction de partition du fluide en termes d'amas indépendants de particules ; ces amas sont des objets mathématiques dépourvus de signification physique. Les amas introduits par M.E. Fisher (1967) dans le cadre de son modèle phénoménologique de la condensation présentent par construction un comportement singulier le long de la courbe de coexistence liquide-gaz. Uniquement au point critique thermodynamique, les "gouttelettes" de Fisher adoptent un comportement critique *géométrique* marqué par une distribution en taille des amas en loi de puissance. Cette description géométrique du point critique a suscité beaucoup d'intérêt et motivé de nombreux travaux ultérieurs.

D'autres définitions d'amas ont été proposées dans le cadre du modèle de gaz sur réseau (modèle d'Ising) afin d'obtenir un comportement critique géométrique des amas au point critique thermodynamique. A. Coniglio et W. Klein (1980) ont, dans ce but, défini des amas qui vérifient bien cette propriété ; ces amas, qui n'ont pas de signification physique évidente, engendrent une ligne de percolation qui part du point critique thermodynamique et se prolonge dans la phase supercritique du fluide. Le long de cette ligne, se forme un amas percolant qui joint les côtés opposés du réseau (pour une courte introduction à la percolation, on consultera l'annexe A). Ce comportement critique *géométrique* dans une région monophasique du diagramme de phase n'implique pas la présence de singularités thermodynamiques qui sont interdites par les théorèmes de Lee et Yang ; pourtant, la ligne de percolation a été interprétée comme une pathologie des amas de Coniglio-Klein et considérée comme non physique. Par la suite, X. Campi et H. Krivine (1997) ont remarqué que ces amas étaient énergétiquement stables. Cette interprétation physique des amas de Coniglio-Klein suggère donc que des amas stables donneraient naissance à une ligne de percolation dans la phase supercritique d'un fluide.

A ce stade, une question naturelle était de se demander si cette prédiction théorique, issue du modèle schématique de gaz sur réseau, se généraliserait au cas des fluides réels. Notre démarche a donc été de considérer un fluide de Lennard-Jones dont la thermodynamique est générique des fluides simples et d'étudier ses propriétés morphologiques en termes d'amas définis par des critères de stabilité énergétique, à l'aide de simulations numériques de type Dynamique Moléculaire et Monte-Carlo.

A ce jour, on n'a pas encore observé directement une ligne de percolation dans un fluide simple, mais des résultats expérimentaux suggèrent son exis-

tence. Des lignes de percolation ont en revanche été mises en évidence dans des systèmes physiques différents comme les gels [1] et les microémulsions d'eau dans l'huile [2].

Ce mémoire de thèse s'organise de la manière suivante. Au premier chapitre, nous reviendrons sur les différentes définitions d'amas proposées pour donner une interprétation géométrique de la condensation et du point critique thermodynamique. Nous détaillerons en particulier le modèle de Fisher et les définitions d'amas introduites dans le cadre du modèle de gaz sur réseau. Ce chapitre s'achèvera par une partie consacrée aux définitions d'amas basées sur des critères de stabilité énergétique. Ce sont ces amas, que nous appellerons dans la suite "amas stables", qui ont été étudiés dans cette thèse. Le lien entre les amas stables et les amas de Coniglio-Klein sera également présenté.

Au deuxième chapitre nous établirons la correspondance entre le diagramme de phase et les distributions en taille des amas stables. Les résultats, obtenus dans un système de l'ordre de 10^4 particules, seront considérés comme représentatifs de la limite thermodynamique. Nous montrerons comment une ligne de percolation peut être localisée et identifiée dans le diagramme de phase. Nous nous pencherons ensuite sur le comportement des amas stables le long de la courbe de coexistence liquide-gaz. Nous terminerons ce chapitre par le cas particulier des systèmes de petites tailles ($N=125$ particules) en vue d'une discussion sur la fragmentation des noyaux et agrégats atomiques que nous présenterons au chapitre 4.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude des propriétés morphologiques et énergétiques des amas stables. Nous vérifierons en particulier que les amas définis par un critère énergétique sont bien stables par émission de particules. La durée de vie moyenne des amas sera évaluée et comparée, pour différents points du diagramme de phase, au temps caractéristique du fluide.

Au quatrième chapitre, nous discuterons des expériences cherchant à mettre en évidence nos prédictions théoriques et notamment l'existence de la ligne critique de percolation. Comme dans le deuxième chapitre, nous distinguerons les cas selon la taille du système considéré.

Nous concluons ce manuscrit par un résumé des principaux résultats de cette thèse; des perspectives de prolongement de nos travaux seront également proposées.

Dans les annexes, nous avons regroupé des résultats plus techniques et des rappels de formalisme connus mais nécessaires à la compréhension de cette thèse. L'annexe F présente les paramètres utilisés dans nos simulations pour réaliser ce travail.

Chapitre 1

Histoires d'amas

1.1 Introduction

La thermodynamique d'un fluide simple est bien connue depuis longtemps, mais l'étude de sa morphologie en termes d'amas physiques est un problème encore ouvert. Après avoir défini un fluide simple et rappelé le cadre thermodynamique, nous présenterons dans ce chapitre des définitions d'amas introduites dans l'étude des fluides simples.

1.1.1 Définition d'un fluide simple

On appelle fluide simple ¹ un ensemble classique de N particules de masse m , sans structure interne, qui interagissent par un potentiel à deux corps $u(r_{ij})$ qui ne dépend que de la distance r_{ij} entre les particules i et j [3]. Le potentiel d'interaction comporte un cœur dur répulsif et une attraction à courte portée qui tend vers 0 avec la distance plus rapidement que $-\frac{1}{r_{ij}^3}$ [4].

Le potentiel de Lennard-Jones, par exemple, répond à ces deux critères :

$$u(r_{ij}) = 4\epsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^6\right] \quad (1.1)$$

où ϵ et σ sont deux constantes qui fixent respectivement les échelles d'énergie et de longueur [3]. L'hamiltonien H qui décrit le fluide est la somme d'un terme d'énergie cinétique de translation et d'un terme d'énergie potentielle d'interaction :

¹A très basse température et/ou à haute densité un tel système est sous forme cristalline. Dans la suite, nous ne considérerons que les phases fluides.

$$H(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{p}_i\}) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{i<j} u(r_{ij}) \quad (1.2)$$

où \vec{r}_i et \vec{p}_i sont respectivement les coordonnées et les impulsions de la particule i et r_{ij} est égale à $|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$. Dans l'ensemble canonique, pour N particules contenues dans un volume V (à une densité $\rho = \frac{N}{V}$), à une température T , la fonction de partition $Q_N(T, V)$ du fluide s'écrit :

$$Q_N(T, V) = \frac{1}{N!h^{3N}} \int e^{-\beta H(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{p}_i\})} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_N$$

où $\beta = \frac{1}{kT}$, k est la constante de Boltzmann et h la constante de Planck. L'intégration sur les impulsions des particules est immédiate et permet de réécrire la fonction de partition :

$$Q_N(T, V) = \frac{1}{N!\lambda^{3N}} Z_N(T, V) \quad (1.3)$$

où

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad (1.4)$$

et

$$Z_N(T, V) = \int_V \prod_{i<j} e^{-\beta u(r_{ij})} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \quad (1.5)$$

L'étude thermodynamique du fluide revient donc à calculer l'intégrale de configuration $Z_N(T, V)$.

1.1.2 De la thermodynamique à la morphologie d'un fluide simple

L'étude de la fonction de partition à la limite thermodynamique permet de déterminer l'équation d'état $P(T, V)$ où P est la pression, ainsi que le diagramme de phase du fluide [5, 6] dont les projections sur les plans $P - T$ et $T - \rho$ sont représentées sur la figure 1.1. Dans le diagramme $P - T$, les trois courbes de séparation de phase se coupent au point triple et la courbe de coexistence liquide-gaz s'arrête au point critique thermodynamique noté C . La traversée de cette courbe représente une transition de phase du premier ordre ² qui se manifeste par l'existence d'une chaleur latente et la coexistence d'une phase à basse densité, le gaz, et d'une phase à haute densité, le liquide. Dans le plan $T - \rho$, la courbe de coexistence liquide-gaz se présente en forme

²Les dérivées premières de l'énergie libre $F = -kT \ln Q_N(T, V)$ sont discontinues.

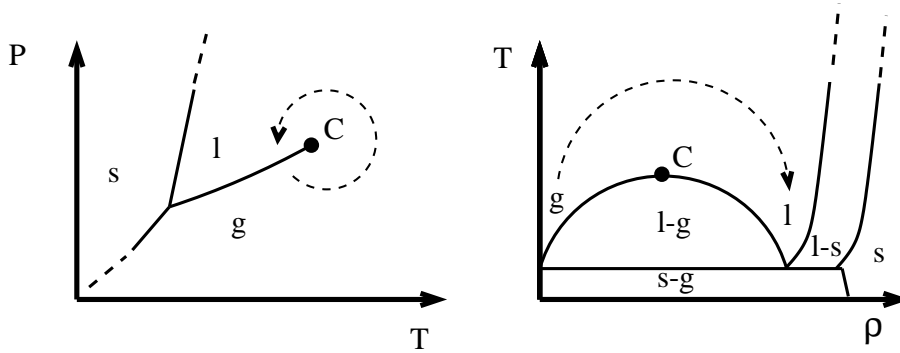


FIG. 1.1 – Diagramme de phase schématique d’un fluide simple dans le plan $P - T$ (à gauche) et $T - \rho$ (à droite). Les phases solide, liquide et gazeuse sont respectivement notées s , l et g . Le point critique est en C . La courbe en pointillés représente un chemin dans le diagramme de phase qui ne rencontre pas de singularités de la fonction de partition.

de cloche sous laquelle apparaissent les deux phases de densités différentes. Au-dessus de la courbe de coexistence il n’existe plus de phases distinctes. En toute rigueur, on ne peut distinguer les phases liquide et gazeuse que lorsqu’elles coexistent, mais l’usage est d’appeler “liquide” le fluide à haute densité et “gaz” le fluide à basse densité à des températures inférieures à la température critique³. Si le chemin qui décrit les changements d’états du fluide dans le diagramme de phase passe par le point critique, le fluide subit une transition de phase continue⁴ marquée par la divergence de la compressibilité et de la chaleur spécifique. Mais si l’on contourne le point critique en suivant le chemin en pointillés de la figure 1.1, le fluide passe continûment de la phase gazeuse à la phase liquide sans que la fonction de partition ne présente de singularités.

Dans la phase supercritique⁵ (ie pour des températures supérieures à la température critique) le fluide est homogène. Mais l’interaction attractive devrait contribuer à regrouper des particules et à former localement des structures morphologiques. Deux questions se posent alors : existerait-il des amas de particules dans une phase homogène ? Et d’abord, comment définir un amas ?

Le cadre de la thermodynamique n’est pas suffisant pour répondre à ces questions. La fonction de partition pour une température et un volume donnés ne dépend en effet que de l’énergie potentielle d’interaction entre tous

³Bien sûr, cette terminologie est arbitraire, puisqu’à part au point critique, il n’y a aucune singularité de la fonction de partition sur l’isotherme critique.

⁴Les dérivées premières de l’énergie libre sont continues, et les dérivées secondes divergent.

⁵La phase supercritique de l’eau a été découverte en 1822 par le Baron Cagniard de La Tour [7].

les couples de particules, que celles-ci forment des amas ou pas. Autrement dit, on pourrait partitionner arbitrairement les particules en amas, la fonction de partition, et donc toutes les quantités thermodynamiques, ne seraient pas modifiées : pour étudier la morphologie d'un fluide, il faut se donner explicitement une définition d'amas, en plus de l'outil thermodynamique. Nous verrons que le choix de cette définition n'est pas unique mais dépend du phénomène étudié.

La suite de ce chapitre présente quelques théories qui se sont succédées pour essayer de comprendre le lien entre la thermodynamique et la description morphologique d'un fluide.

1.2 Amas et Condensation

Historiquement, la motivation pour étudier la morphologie d'un fluide a d'abord été d'interpréter la transition de phase thermodynamique liquide-gaz en termes d'amas. En comprimant un gaz à une température constante T inférieure à la température critique T_c , une première goutte de liquide se forme lorsque, dans le diagramme de phase, on atteint la courbe de coexistence liquide-gaz à la densité $\rho = \rho_{cond}(T)$. C'est le phénomène de condensation.

Dans le cadre de la théorie de la condensation proposée par J.E. Mayer [8] (1937), l'apparition de la phase liquide est interprétée comme la formation d'un amas de taille macroscopique. L'auteur suggère également que l'isotherme décrivant la phase gazeuse présente une singularité au point de condensation ⁶. En 1952, C.N. Yang et T.D. Lee démontrent qu'il y a effectivement une singularité de la fonction de partition au point de condensation à la limite thermodynamique, mais qu'elle ne peut pas être mise en évidence par la théorie de Mayer [5, 6]. Motivés par les travaux de J.E. Mayer, J. Frenkel [11] et W. Band [12] proposent indépendamment en 1939 une théorie phénoménologique de la condensation basée sur l'hypothèse d'un gaz parfait d'amas ⁷. Et c'est finalement le modèle de M.E. Fisher [10] qui permettra en

⁶ Avec l'équation d'état de Van der Waals (champ moyen), l'isotherme décrivant la phase gazeuse ne présente pas de singularités en traversant la courbe de coexistence puisque celle-ci n'est définie qu'a posteriori par la construction de Maxwell. L'isotherme peut ainsi se prolonger au-delà et être interprétée comme un retard à la condensation d'une "vapeur sursaturée". Il s'agit d'un état métastable qui évolue brusquement vers l'état d'équilibre de coexistence liquide-gaz. Mais l'état métastable n'est pas un état d'équilibre thermodynamique complet et ne peut d'ailleurs pas être déduit d'un calcul de la fonction de partition en mécanique statistique [9, 10].

⁷ A. Bijl [13] avait présenté dans sa thèse des résultats analogues en 1938, mais il ne les a pas publiés.

1967, d'identifier le comportement d'une isotherme au point de condensation à une singularité essentielle et de proposer une interprétation morphologique du point critique thermodynamique en termes d'amas.

Mais pour rechercher l'apparition d'un amas macroscopique et associer aux grandeurs thermodynamiques des quantités géométriques, il fallait commencer par définir des amas.

1.2.1 Amas de Mayer

La théorie de J.E. Mayer est abondamment décrite dans de nombreux ouvrages de physique statistique. Nous recommandons en particulier les références [9, 15] et les travaux originaux de J.E. Mayer et al. [8]. Nous nous bornerons ici à tracer les grandes lignes de cette théorie et à rappeler la définition des amas de Mayer.

Le formalisme proposé par J.E. Mayer (1937) permet d'exprimer l'équation d'état d'un fluide réel sous la forme d'un développement en série de la densité. Ce calcul repose sur une réécriture de $Q_N(T, V)$ en une somme sur toutes les partitions possibles des particules en amas mathématiques indépendants. L'idée essentielle est de choisir comme petit paramètre la fonction suivante :

$$f_{ij} = e^{-\beta u(r_{ij})} - 1$$

A la différence du potentiel $u(r_{ij})$, la fonction f_{ij} reste bornée en tout point et tend vers 0 quand r_{ij} devient grand par rapport à la portée de l'interaction. A l'aide de cette fonction, on peut exprimer l'intégrale de configuration (1.5) comme un développement diagrammatique⁸ en associant à chacun de ses termes un graphe constitué de sites et de liens : à chaque particule on associe un site et à chaque fonction f_{ij} un lien entre les sites i et j qui représente l'interaction entre les particules correspondantes. Les sites reliés entre eux, deux à deux, forment un amas de Mayer et chaque graphe est caractérisé par une distribution en taille d'amas, c'est-à-dire le nombre d'amas constitués d'un nombre donné de particules.

En regroupant les termes du développement qui ont une même distribution en taille, on obtient une nouvelle expression de la fonction de partition qui se simplifie en passant dans l'ensemble grand canonique. A la limite thermodynamique, la pression et la densité s'expriment finalement comme des développements en série de la fugacité $z = e^{\beta\mu}$, où μ est le potentiel chi-

⁸C'est historiquement la première représentation graphique d'un développement en série de perturbation en physique [15].

mique des particules :

$$\begin{aligned}\frac{P}{kT} &= \frac{1}{\lambda^3} \sum_{s=1}^{\infty} \tilde{b}_s(T) z^s \\ \rho &= \frac{1}{\lambda^3} \sum_{s=1}^{\infty} s \tilde{b}_s(T) z^s\end{aligned}\tag{1.6}$$

où λ est la longueur d'onde thermique d'une particule (*cf* équation (1.4)). Les coefficients $\tilde{b}_s(T)$, appelés "intégrales d'amas", caractérisent les amas de Mayer de taille s . L'équation d'état du fluide peut être obtenue en éliminant z par son développement en fonction de ρ dans l'expression de la pression.

Pour localiser le point de condensation, c'est-à-dire la densité à laquelle apparaît un amas macroscopique, il faut d'abord calculer la distribution en taille des amas en tout point du diagramme de phase⁹. En approximant la fonction de partition par son terme le plus grand, on peut montrer que la distribution en taille des amas de Mayer s'exprime en fonction des coefficients $\tilde{b}_s(T)$:

$$\frac{n_s(T, z)}{V} = \frac{1}{\lambda^3} \tilde{b}_s(T) z^s\tag{1.7}$$

D'après l'équation (1.6) on a :

$$\frac{PV}{kT} = \sum_{s=1}^{\infty} n_s\tag{1.8}$$

L'équation d'état (1.8) montre clairement que le fluide réel peut être considéré comme un gaz parfait d'amas de Mayer de toutes tailles, mais, dans certaines conditions, $\tilde{b}_s(T)$ et donc n_s peuvent être négatifs ce qui interdit toute comparaison avec des amas physiques.

L'existence d'un amas macroscopique à une température donnée dépend, d'après l'équation (1.7), du comportement des coefficients $\tilde{b}_s(T)$ pour $s \gg 1$. J.E. Mayer montre qu'il existe une valeur ρ_{cond} de la densité, telle que pour $\rho > \rho_{cond}$, d'une part $n_s(T, \rho)$ devient très grand (pour $s \gg 1$), signalant la présence d'un amas macroscopique et d'autre part la pression devient indépendante de la densité. L'auteur identifie donc ρ_{cond} à la densité du point de condensation et conclut que son modèle montre bien l'existence d'une singularité des isothermes sur la courbe de coexistence.

Mais C.N. Yang et T.D. Lee [5] démontrent que le passage à la limite thermodynamique effectué par J.E. Mayer n'est valable que dans la région monophasique pour $\rho < \rho_{cond}$. La théorie de la condensation de Mayer ne

⁹Dans la suite, nous appellerons "distribution en taille des amas", le nombre *moyen* d'amas d'une taille donnée.

permet donc pas de mettre en évidence une singularité en $\rho = \rho_{cond}$ et de traiter correctement la phase liquide.

Par définition, les amas de Mayer forment un gaz parfait d'amas qui résultent d'arrangements combinatoires destinés à des calculs thermodynamiques. Une interprétation physique de ces amas semble exclue [9, 10].

1.2.2 Amas de Frenkel

Le point de départ du modèle de Frenkel [11] (1939)¹⁰ est de considérer le fluide comme un gaz parfait d'amas à l'équilibre thermodynamique : les amas n'interagissent pas entre eux et n'ont pas de volume propre¹¹. C'est également le cas des amas de Mayer qui sont construits à partir des particules du fluide. Dans ce formalisme de gaz parfait d'amas présenté dans l'annexe C, il n'est pas nécessaire de définir explicitement les amas comme un ensemble de particules du fluide. Il suffit de supposer que les amas de taille s sont une espèce de potentiel chimique μ_s , décrit par la fonction de partition $q_s(T, V)$. En passant dans l'ensemble grand canonique, on montre facilement (*cf* l'annexe C) que la pression, la densité et la distribution en taille des amas s'écrivent en fonction de la fugacité¹² :

$$\frac{P}{kT} = \frac{1}{V} \sum_{s=1}^{\infty} q_s z^s \quad (1.9)$$

$$\rho = \frac{1}{V} \sum_{s=1}^{\infty} s q_s z^s \quad (1.10)$$

$$n_s = q_s z^s \quad (1.11)$$

La détermination de l'équation d'état et de la distribution en taille revient donc à exprimer la fonction de partition des amas de taille s en fonction des hypothèses choisies pour étudier un phénomène physique¹³. Comme nous allons le voir, c'est la façon d'écrire $q_s(V, T)$ qui distingue les modèles de Frenkel et de Fisher que nous décrirons à la section 1.2.3.

¹⁰Le modèle proposé par W. Band [12] étant essentiellement basé sur les mêmes hypothèses que celui de J. Frenkel, nous ne l'aborderons pas dans cette thèse.

¹¹Le volume propre des amas sera pris en compte par la suite dans le même formalisme [14, 16], mais l'attraction entre les amas reste négligée.

¹²Bien que la théorie de J.E. Mayer soit très différente de l'approche phénoménologique du modèle de Frenkel, l'indépendance des amas mathématiques de Mayer conduit aux mêmes expressions que celles obtenues dans le formalisme du gaz parfait d'amas en remplaçant dans les équations (1.9), (1.10) et (1.11) la fonction de partition q_s/V par le coefficient \tilde{b}_s/λ^3 .

¹³Ce formalisme a été appliqué ultérieurement à l'étude d'amas de gaz rares [17, 18] et au calcul du troisième coefficient du viriel dans un fluide simple [19].

En négligeant les degrés de liberté associés aux atomes, J. Frenkel suppose que les amas de taille s sont des entités compactes de masse sm , dont l'énergie potentielle interne Ep_s s'écrit, pour s suffisamment grand, comme la somme d'un terme de volume et de surface :

$$Ep_s(T) = -e_v s + e_a s^{\frac{2}{3}} \quad \text{pour} \quad s \gg 1$$

où e_v et e_a sont les énergies potentielles respectivement de volume et de surface. L'auteur ne tient pas compte de l'entropie d'un amas et en déduit la fonction de partition en intégrant sur les seules position et impulsion du centre de masse de l'amas :

$$q_s(T, V) = \frac{V}{\lambda^3} s^{\frac{3}{2}} e^{-\beta Ep_s} = \frac{V}{\lambda^3} s^{\frac{3}{2}} e^{\beta(e_v s - e_a s^{\frac{2}{3}})}$$

où λ est la longueur d'onde thermique d'une particule (*cf* équation (1.4)). D'après l'équation (1.11), la distribution en taille des amas de Frenkel est :

$$\frac{n_s(T, z)}{V} = \frac{s^{\frac{3}{2}}}{\lambda^3} y^s x^{\frac{2}{3}} \quad (1.12)$$

avec

$$y(T, z) = z e^{\beta e_v} \quad \text{et} \quad x(T) = e^{-\beta e_a}$$

La fonction y dépend de la température et de la densité à travers z . La fonction x est indépendante de la densité et, quelle que soit la température, est inférieure à 1. Pour une température T donnée, x est fixée, la distribution en taille ne dépend plus que de la densité par $y(T, z)$. Pour $y < 1$, n_s décroît exponentiellement : le fluide dans la phase gazeuse est constitué de monomères et d'amas de petites tailles. Pour $y > 1$, n_s décroît tant que s est inférieure à une certaine taille, puis croît exponentiellement signalant la présence d'un amas macroscopique. La densité du point de condensation à la température T est donc $\rho = \rho_{cond}(T)$ telle que $y = y_{cond} = 1$.

Les résultats obtenus par le modèle phénoménologique de Frenkel sont essentiellement les mêmes que ceux de la théorie de la condensation de Mayer. Mais les amas de Frenkel n'ont pas la pathologie des amas de Mayer : la distribution en taille (1.12) est positive quelle que soit la température et la densité.

1.2.3 Amas de Fisher

La théorie des gouttelettes proposée par M. E. Fisher [10] (1967) est également fondée sur l'hypothèse du gaz parfait d'amas, mais l'expression de la fonction de partition des amas de taille s repose sur trois hypothèses

supplémentaires : l'entropie des amas est prise en compte, les amas ne sont pas supposés compacts et un terme correctif en $\ln s$ est ajouté à l'énergie libre des amas de taille s en plus des termes de volume et de surface.

Le calcul de $q_s(T, V)$ que nous présentons est plus direct que celui proposé par M.E. Fisher dans la référence [10]. Exprimons l'énergie libre des amas de taille s à l'aide des trois hypothèses énoncées précédemment. L'énergie moyenne interne et l'entropie d'un amas de taille s suffisamment grande et de surface moyenne A_s sont écrites sous la forme d'un terme de volume et d'un terme de surface :

$$\begin{aligned} U_s &= -u_v s + u_a A_s \\ S_s &= s_v s + s_a A_s \end{aligned}$$

où $u_v > 0$ et s_v sont respectivement l'énergie et l'entropie de volume, et $u_a > 0$ et s_a , l'énergie et l'entropie de surface. Pour ne pas contraindre les amas à être compacts, M.E. Fisher introduit un premier paramètre σ qui peut dépendre de la température et suppose que la surface moyenne des amas de taille s varie comme :

$$A_s(T) = a_0(T) s^\sigma \quad \text{avec} \quad 0 < \sigma < 1$$

La surface d'un amas dans un espace à 3 dimensions est a priori comprise entre celle d'un objet compact ($\sigma = \frac{2}{3}$) et celle d'une chaîne ($\sigma = 1$). Les valeurs de σ inférieures à $\frac{2}{3}$ sont interprétées par l'auteur comme une prise en compte effective des interactions entre les amas.

D'une manière purement heuristique, l'auteur ajoute à l'énergie libre un terme correctif en $\ln s$ dont le poids est donné par un second paramètre τ . Nous verrons dans la suite que c'est l'introduction de ce terme qui permet d'obtenir des distributions en taille en loi de puissance au point critique thermodynamique. L'énergie libre $F_s(T, V)$ d'un amas de taille s s'écrit donc :

$$-\beta F_s(T, V) = \beta(u_v + s_v T)s - \beta a_0(u_a - s_a T)s^\sigma - \tau \ln s + \ln c_0 V$$

Le terme en $\ln V$ provient de l'intégration sur la position du centre de masse de l'amas et c_0 est une constante. On en déduit la fonction de partition $q_s(T, V)$ d'un amas de taille s :

$$q_s(T, V) = e^{-\beta F_s(T, V)} = c_0 V s^{-\tau} e^{\beta(u_v + s_v T)s - \beta a_0(u_a - s_a T)s^\sigma}$$

D'après le formalisme du gaz parfait d'amas développé dans l'annexe C, les expressions de la pression, de la densité et de la distribution en taille sont

respectivement :

$$\frac{P}{kT} = \pi(T, z) = \frac{1}{V} \sum_{s=1}^{\infty} q_s z^s = c_0 \sum_{s=1}^{\infty} y^s x^{s^\sigma} s^{-\tau} \quad (1.13)$$

$$\rho = \frac{1}{V} \sum_{s=1}^{\infty} s q_s z^s = c_0 \sum_{s=1}^{\infty} s y^s x^{s^\sigma} s^{-\tau} \quad (1.14)$$

$$\frac{n_s}{V} = \frac{q_s}{V} z^s = c_0 y^s x^{s^\sigma} s^{-\tau} \quad (1.15)$$

où

$$\begin{aligned} y(T, z) &= z e^{\beta(u_v + s_v T)} \\ x(T) &= e^{-\beta a_0 (u_a - s_a T)} \end{aligned}$$

Le point de condensation est déterminé par l'apparition d'un amas de taille $s \gg 1$. Deux cas sont possibles selon la valeur de x : si $x < 1$, comme dans le modèle de Frenkel, la densité ρ_{cond} du point de condensation est donnée par $y = y_{cond} = 1$, soit $z_{cond} = e^{-\beta(u_v + s_v T)}$; par contre, si $x \geq 1$, la distribution en taille devient croissante lorsque $y > 1$ et les séries (1.13) et (1.14) qui donnent le comportement de la pression et de la densité divergent. Le phénomène de condensation n'est donc possible que pour $x < 1$, c'est-à-dire pour $T < T_c = \frac{u_a}{s_a}$. Cette limite supérieure de la température du point de condensation est interprétée par l'auteur comme la température critique du fluide. On en déduit également que le modèle des gouttelettes n'est plus valable au-delà du point critique, *ie* pour $T > T_c$ et $\rho > \rho_c$ ($x > 1$ et $y > 1$).

Le comportement d'une isotherme sous-critique au point de condensation est donné par la série $\pi(T, z)$ (équation (1.13)) en $z = z_{cond}$. Puisque pour $y = y_{cond}$ le rayon de convergence de cette série vaut 1 et que ses coefficients sont positifs, l'isotherme présente une singularité réelle au point de condensation. La conjecture de J.E. Mayer est bien vérifiée par le modèle des gouttelettes.

Pour caractériser cette singularité, voyons à présent le comportement au point de condensation des dérivées $\pi^{(n)}(T, z)$ définies par :

$$\pi^{(n)}(T, z) = \left(z \frac{\partial}{\partial z} \right)^{(n)} \pi(T, z) = c_0 \sum_{s=1}^{\infty} y^s x^{s^\sigma} s^{n-\tau}$$

Les expressions de la densité, de la compressibilité et de la chaleur spécifique sont données en fonction de $\pi^{(n)}(T, z)$ dans l'annexe C. Au point de condensation, nous avons :

$$\pi^{(n)}(T, z_{cond}) = c_0 \sum_{s=1}^{\infty} s^{n-\tau} x^{s^\sigma}$$

Puisque $\sigma > 0$, les séries $\pi^{(n)}(T, z_{cond})$ convergent pour toute valeur de n si $x < 1$ et la compressibilité, par exemple, reste finie sur la courbe de co-existence pour $T < T_c$. Le point de condensation est donc une singularité essentielle qui est difficile à mettre en évidence puisque les grandeurs thermodynamiques ne présentent pas de divergence en ce point.

Malgré le domaine de validité de ce modèle, restreint par hypothèse au cas des faibles densités et températures, M.E. Fisher propose une étude du point critique thermodynamique. Au point critique, $y = x = 1$, la densité critique est donnée par :

$$\rho_c = \pi^{(1)}(T_c, z_{cond}) = c_0 \sum_{s=1}^{\infty} s^{1-\tau}$$

La convergence de cette série impose $\tau > 2$. Le comportement des grandeurs thermodynamiques autour de la température critique est obtenu en passant à la limite continue. La série $\pi^{(n)}(T, z)$ se réécrit pour $z = z_{cond}$:

$$\pi^{(n)}(T, z_{cond}) = c_0 \sum_{s=1}^{\infty} s^{n-\tau} x^{s^\sigma} \sim c_0 \int_0^{\infty} s^{n-\tau} e^{-\theta s^\sigma} ds$$

où $\theta = \ln x^{-1} = \frac{a_0 s_a}{kT} (T_c - T)$. En faisant le changement de variable $t = \theta s^\sigma$ on obtient :

$$\pi^{(n)}(T, z_{cond}) \sim \frac{c_0}{\sigma} \theta^{\frac{\tau-n-1}{\sigma}} \Gamma\left(\frac{n-\tau+1}{\sigma}\right) \sim (T_c - T)^{\frac{\tau-n-1}{\sigma}}$$

On en déduit, selon la valeur de n , le comportement au voisinage du point critique de la chaleur spécifique C_v ($n = 0$), de la densité ($n = 1$), de la compressibilité χ ($n = 2$) et de la pression ($n = 0$) (*cf* annexe C) :

$$\begin{aligned} C_v &\sim (T_c - T)^{-\alpha_T} && \text{avec} && \alpha_T = 2 - \frac{\tau - 1}{\sigma} \\ \rho_c - \rho &\sim (T_c - T)^{\beta_T} && \text{avec} && \beta_T = \frac{\tau - 2}{\sigma} \\ \chi &\sim (T_c - T)^{-\gamma_T} && \text{avec} && \gamma_T = \frac{3 - \tau}{\sigma} \\ P_c - P &\sim (\rho_c - \rho)^{\delta_T} && \text{avec} && \delta_T = \frac{1}{\tau - 2} \end{aligned} \quad (1.16)$$

Le modèle de Fisher permet d'exprimer les exposants critiques thermodynamiques α_T , β_T , γ_T et δ_T en fonction des deux paramètres σ et τ , et de démontrer les deux relations entre exposants critiques qui ont fait la renommée de ce modèle :

$$\alpha_T + 2\beta_T + \gamma_T = 2 \quad (1.17)$$

$$\beta_T(\delta_T - 1) = \gamma_T \quad (1.18)$$

Voyons à présent le lien entre la thermodynamique et la description géométrique du fluide au point critique. D'après l'équation (1.15), la distribution en taille des amas de Fisher s'écrit en $x = y = 1$:

$$\frac{n_s}{V} = c_0 s^{-\tau}$$

Le terme en $\ln s$ ajouté par l'auteur dans l'expression de l'énergie libre joue donc un rôle essentiel au point critique puisque c'est lui qui permet d'obtenir une distribution en taille des amas en loi de puissance¹⁴. Notons également que ce terme est indispensable au calcul des équations (1.17) et (1.18). Ainsi, les deux exposants de Fisher, τ et σ , caractérisent tous les deux la géométrie du fluide et s'expriment en fonction des exposants critiques thermodynamiques en inversant les équations (1.16) :

$$\begin{aligned}\sigma &= \frac{1}{\beta_T \delta_T} = \frac{1}{\beta_T + \gamma_T} \\ \tau &= 2 + \frac{1}{\delta_T} = 2 + \frac{\beta_T}{\beta_T + \gamma_T}\end{aligned}$$

Afin de respecter le comportement critique des quantités thermodynamiques, les exposants définis par les équations (1.16) doivent être positifs, ce qui impose une restriction sur les valeurs des deux exposants géométriques : $2 < \tau < 3$ et $\sigma > 0.5$. Pour être plus précis, le point d'inflexion¹⁵ de l'isotherme critique implique $\delta_T > 2$ et donc $2 < \tau < 2.5$ [21]. Les valeurs de τ et σ obtenues à partir des exposants critiques thermodynamiques (*cf* tableau B.1 de l'annexe B) sont données dans le tableau 1.1.

	Champ moyen	Ising 2d	Ising 3d
σ	0.66	0.53	0.64
τ	2.33	2.07	2.21

TAB. 1.1 – Valeurs des exposants de Fisher σ et τ , au point critique thermodynamique, en champ moyen et dans les classes d'universalité du modèle d'Ising à 2 et 3 dimensions.

¹⁴Le lien entre des amas dont la distribution en taille est en loi de puissance et le phénomène d'opalescence critique n'est pas clair. Notons que ce phénomène, lié à la divergence des fluctuations de densité, est expliqué par la thermodynamique [20] sans avoir recours à une description morphologique du fluide.

¹⁵Au voisinage du point critique, d'une part $P_c - P \sim (\rho_c - \rho)^{\delta_T}$ et d'autre part la dérivée seconde de la pression par rapport à la densité doit s'annuler soit $\frac{\partial^2 P}{\partial \rho^2} \sim (\rho_c - \rho)^{\delta_T - 2} = 0$. On en déduit que $\delta_T > 2$.

Le lien entre la thermodynamique et la description géométrique du fluide réside dans l'hypothèse du gaz parfait d'amas. Ainsi, les équations (C.5), (C.6) et (C.7) de l'annexe C montrent que les moments d'ordre 0, 1 et 2 de la distribution en taille se comportent respectivement comme la pression, la densité et la compressibilité. Le modèle des gouttelettes montre donc qu'au point critique, le moment d'ordre 2 de la distribution en taille des amas de Fisher diverge comme la compressibilité.

Il semble que peu d'études aient cherché à valider l'interprétation morphologique du modèle des gouttelettes en se livrant à des comparaisons avec l'expérience. Il est néanmoins possible d'évaluer indirectement l'exposant τ à l'aide du facteur de compressibilité $\frac{P}{kT\rho}$ mesuré au point critique [21]. En effet, dans le modèle de Fisher on a :

$$\frac{P_c}{kT_c\rho_c} = \frac{\sum_{s=1}^{\infty} s^{-\tau}}{\sum_{s=1}^{\infty} s^{1-\tau}} \quad (1.19)$$

Pour une large gamme de fluides considérés, la valeur de τ déduite de l'équation (1.19) est de l'ordre de 2.2, en très bon accord avec la valeur calculée à partir des exposants thermodynamiques (*cf* tableau 1.1).

Il faut pourtant remarquer que le modèle de Fisher présente des insuffisances importantes [22]¹⁶ :

- Les gouttelettes de Fisher sont des “amas effectifs” qui forment un gaz parfait d'amas.
- L'équation d'état présente des singularités dans la phase supercritique qui n'ont pas de sens physique et contredisent les théorèmes de Lee et Yang [5].
- Le modèle ne décrit pas la phase liquide au-delà de la courbe de condensation pour $\rho > \rho_{cond}$.

Pour conclure, le modèle phénoménologique de Fisher apporte une première interprétation morphologique du point critique en termes d'amas ainsi qu'une étude thermodynamique de la courbe de condensation basée sur des considérations géométriques. Malgré les insuffisances de ce modèle, les gouttelettes de Fisher vont dans la suite servir de référence pour *définir* des amas physiques au point critique thermodynamique. Avec les modèles basés sur l'hypothèse du gaz parfait d'amas, les amas ne sont pas nécessairement définis microscopiquement. Pour confronter le modèle de Fisher à l'expérience ou aux simulations numériques, il est pourtant indispensable d'identifier les particules qui appartiennent à un amas .

¹⁶En ajoutant à l'expression de l'énergie libre des termes correctifs qui n'ont pas nécessairement de justification physique, il est possible d'éliminer les singularités supercritiques [23, 24] et de tenir compte du volume propre des amas [23, 25] sans changer les principaux résultats du modèle original.

La distribution en taille en loi de puissance des amas de Fisher obtenue au point critique rappelle une transition de phase de type percolation ¹⁷(cf annexe A). Les travaux qui ont suivi ceux de M.E. Fisher vont chercher à définir des amas tels que le point critique thermodynamique soit un point critique géométrique, c'est-à-dire que les amas recherchés doivent respecter les quatre critères suivants [26, 27, 28, 29] :

1. La distribution en taille des amas est de la forme $n_s \sim s^{-\tau}$.
2. Un amas percolant apparaît et sa taille varie comme la différence de densité entre le liquide et le gaz (l'aimantation) avec l'exposant β_T .
3. La taille moyenne des amas de taille finie diverge avec le même exposant critique γ_T que la compressibilité (susceptibilité).
4. Le rayon moyen des amas diverge avec le même exposant critique ν_T que la longueur de corrélation.

1.3 Amas et lignes de percolation

Pour définir et identifier des amas parmi un ensemble de particules, le plus simple est de choisir un critère de proximité [12] : deux particules sont liées si la distance qui les sépare est inférieure à une distance de coupure b . Un amas est alors un ensemble de particules liées deux à deux ¹⁸ (cf figure 1.2). Dans la suite, ces amas seront appelés “amas géométriques”.

Reste à choisir la valeur de la distance de coupure. A très basse densité, l'identification des amas en dépend peu. Mais à des densités plus élevées, cette définition devient très sensible au choix de b [16, 18, 31, 32]. Par exemple, sur la figure 1.2, si on double le rayon des cercles, toutes les particules appartiennent au même amas.

Pour appliquer le formalisme du gaz parfait d'amas à un fluide simple, on pourrait choisir $b \simeq \text{constante} \times r_{min}$, où r_{min} est la distance à laquelle le potentiel est minimal [31]. Mais avec un potentiel réaliste, l'interaction attractive entre particules n'est jamais nulle et il n'y a pas de coupure naturelle b pour définir les amas.

Le modèle de gaz sur réseau est, par sa simplicité, un cadre approprié pour étudier les amas géométriques au point critique et tester les quatre

¹⁷L'idée d'associer une transition de phase de type percolation à la condensation avait été proposée par F. H. Stillinger en 1963 [16]. Mais dans son article original [10], M.E. Fisher n'évoque pas la percolation.

¹⁸Un critère alternatif est de définir un amas comme un ensemble de particules contenues dans une sphère centrée sur le centre de masse de ces particules et dont le rayon est choisi arbitrairement [18, 30]. Mais cette définition est très controversée [31].

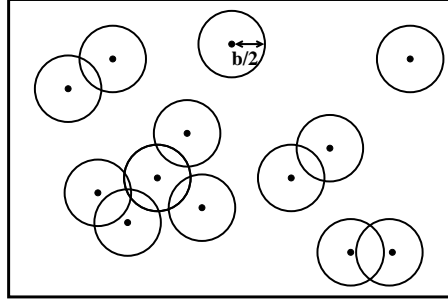


FIG. 1.2 – Le rayon des disques centrés sur les positions des particules marquées par des points, est égal à la demi-distance de coupure $\frac{b}{2}$. Les amas géométriques sont définis par recouvrement de ces cercles. Sur cette figure il y a deux monomères, trois dimères et un amas de taille cinq.

critères des gouttelettes de Fisher. Si l'on ne considère que les interactions entre plus proches voisins, le pas du réseau offre une distance de coupure qui semble naturelle [31, 33, 34].

1.3.1 Amas d'Ising

Commençons par rappeler la définition du modèle de gaz sur réseau. Les M sites d'un réseau sont vides ou occupés par une des N particules, les particules qui occupent des sites plus proches voisins interagissent avec une énergie $-\epsilon < 0$ et l'hamiltonien est donné par :

$$H = \sum_{i=1}^M n_i \frac{p^2}{2m} - \epsilon \sum_{\langle i,j \rangle} n_i n_j$$

où n_i est le nombre d'occupation du site i qui vaut 0 si le site est vide et 1 s'il est occupé par une particule. La conservation de la masse implique :

$$N = \sum_{i=1}^M n_i$$

Cet hamiltonien peut être vu comme une simplification de l'hamiltonien du fluide simple (1.2). L'équivalence du modèle de gaz sur réseau et du modèle d'Ising offre la possibilité d'utiliser la formulation plus simple de ce dernier [6]. A chaque particule est associé un spin up et l'interaction entre spins up plus proches voisins est $J = \epsilon/4$ (cf annexe B).

Dans le cadre du modèle d'Ising, les amas géométriques sont des ensembles de sites plus proches voisins occupés par un spin up, qui seront appelés dans la suite "amas d'Ising". Pour une configuration donnée de spins, la partition

des amas d'Ising est déterminée de façon unique (*cf* figure 1.3) et à tout point du diagramme de phase correspond une distribution en taille d'amas d'Ising.

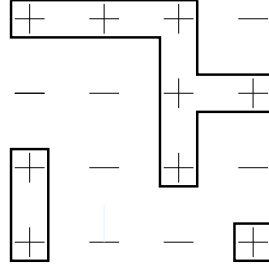


FIG. 1.3 – Amas d'Ising à 2d sur un réseau carré dans le modèle d'Ising. Selon l'usage, il n'y a pas de liens (diagonaux) entre les sites seconds voisins occupés par un spin up.

Les amas d'Ising n'interagissent pas entre eux, puisque par définition la distance minimale qui les sépare est supérieure à la portée de l'interaction. Par contre, il est important de remarquer que ces amas ont un volume propre que l'on ne peut pas négliger à haute densité. Les amas d'Ising ne forment donc pas un gaz parfait d'amas¹⁹.

La dimension d de l'espace joue un rôle primordial dans l'étude des transitions de phase thermodynamiques. Le comportement des amas d'Ising au point critique ($T = T_c$, $\rho_c = 0.5$, $H = 0$)²⁰ et la validation éventuelle des quatre critères de Fisher doit donc être considérée selon la valeur de d .

- **A deux dimensions :**

A. Coniglio et al. [35] démontrent que, sur un réseau plan, un amas infini se forme au point critique thermodynamique. La distribution en taille, estimée numériquement sur un réseau carré, est bien une loi de puissance avec un exposant $\tau = 2.1 \pm 0.1$ en accord avec le modèle de Fisher [34]. Un calcul de l'exposant ν par le groupe de renormalisation sur un réseau triangulaire montre par ailleurs que le rayon moyen des amas d'Ising diverge bien comme la longueur de corrélation, *ie* $\nu = \nu_T$ [36]. Les premier et quatrième critères des amas de Fisher sont donc respectés.

Les exposants γ et β qui donnent respectivement le comportement critique de la taille moyenne des amas et de la taille de l'amas le plus grand n'ont pas, en revanche, les valeurs attendues des exposants thermodynamiques. D'après

¹⁹Au début des années soixante-dix, on pensait que les amas d'Ising se comportaient néanmoins comme les gouttelettes de Fisher.

²⁰Par symétrie spin up/spin down, la densité critique du modèle d'Ising vaut 0.5 quelque soit le réseau.

un développement en série à basse température sur un réseau triangulaire, $\gamma = 1,91 \pm 0.01$ [37] (alors que $\gamma_T = 1,75$). Et une simulation numérique sur un réseau carré confirme ce désaccord : $\gamma = 1.83 \pm 0.1$ et $\beta = 0.052 \pm 0.03$ [38] (alors que $\beta_T = 0.125$). Les deuxième et troisième critères de Fisher n'étant pas vérifiés, les amas d'Ising ne se comportent donc pas comme des gouttelettes de Fisher à deux dimensions.

Par ailleurs, une ligne critique de percolation²¹, mise en évidence numériquement sur un réseau carré [39], passe par le point critique et sépare le diagramme de phase en une région non percolante à basse densité et une région percolante à haute densité (*cf* figure 1.4). Dans la limite $T \rightarrow \infty$, cette ligne tend vers la densité critique q_c de la percolation de sites du réseau considéré (*cf* annexe A). En effet, à haute température l'interaction entre les spins devient négligeable devant l'agitation thermique et les spins up sont distribués aléatoirement avec une probabilité égale à la densité et on retrouve le cas particulier de la percolation de sites non corrélés.

Les exposants critiques qui caractérisent les moments de la distribution en taille au voisinage de la ligne critique semblent être les exposants de la percolation²². Un calcul par le groupe de renormalisation sur un réseau triangulaire montre ainsi que le rayon des amas diverge avec l'exposant ν_p [36] sur la ligne de percolation. Et par des simulations numériques, on trouve $\beta = 0.145 \pm 0.027$ [39] ($\beta_p = 0.139$).

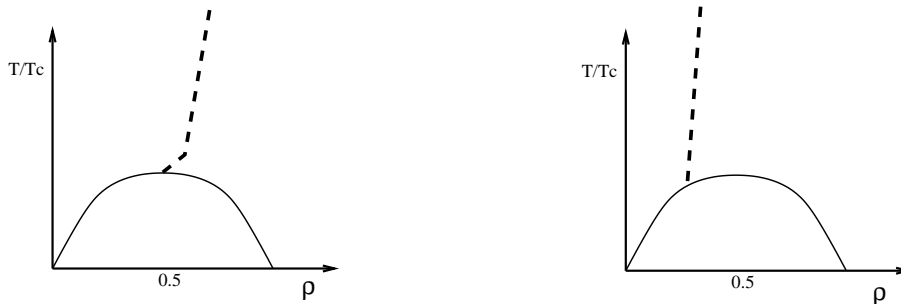


FIG. 1.4 – Diagramme de phase schématisé du modèle de gaz sur réseau. La courbe de coexistence est en trait plein, et les lignes de percolation des amas d'Ising sont représentées en tirets : à gauche pour un réseau carré ($q_c = 0.59$) et à droite pour un réseau cubique ($q_c = 0.31$). Pour un réseau triangulaire, $q_c = 0.5$: la ligne de percolation des amas suit l'isochore $\rho = 0.5$.

• A trois dimensions :

²¹En 1963, F.H. Stillinger Jr. [16] avait suggéré la présence de lignes de percolation dans la région supercritique du diagramme de phase $T - \rho$.

²²Dans la suite, les exposants de la percolation seront indicés par la lettre p pour les distinguer des exposants thermodynamiques.

Aucun des quatre critères des gouttelettes de Fisher n'est vérifié par les amas d'Ising. Le long de la courbe de coexistence ($H = 0$), un amas percolant apparaît à une température inférieure à la température critique : à $T \simeq 0,94T_c$ et $\rho \simeq 0,25$ dans un réseau cubique d'après des simulations numériques [40, 41] et à $\rho \simeq 0,1$ dans un réseau cubique face centrée d'après un calcul analytique [37]. Une ligne de percolation des amas d'Ising part de la courbe de coexistence et tend, pour $T \rightarrow \infty$, vers la densité critique de percolation de sites q_c du réseau considéré²³ [35] (*cf* figure 1.4).

En conclusion, les amas d'Ising ne se comportent pas comme les gouttelettes de Fisher au point critique thermodynamique ; de plus, les amas d'Ising donnent naissance à une ligne de percolation dans la phase supercritique²⁴. Cette ligne critique de percolation suit pratiquement une isochore. La pente positive dans le diagramme $T - \rho$ montre en outre que l'attraction à courte portée favorise, à basse température, la formation d'amas par rapport à la situation sans corrélation de la percolation de sites à $T = \infty$.

Puisque les amas d'Ising sont trop grands pour ressembler à des gouttelettes de Fisher et que leurs tailles divergent à des densités inférieures à la densité critique à trois dimensions, il faut définir des amas plus petits [29].

1.3.2 Amas de Coniglio-Klein

La théorie de C. M. Fortuin et P. W. Kasteleyn [43] permet d'associer des quantités géométriques aux grandeurs thermodynamiques à l'aide d'un formalisme basé sur la théorie des graphes (*cf* annexe E). En choisissant convenablement la probabilité que deux spins up plus proches voisins soient liés, le point critique thermodynamique est exactement un point critique géométrique caractérisé par les exposants du modèle d'Ising.

En utilisant un formalisme hamiltonien de la percolation qui repose sur la limite lorsque q tend vers 1 du modèle de Potts à q états [44], A. Coniglio et W. Klein [45] (1980) aboutissent aux mêmes résultats et définissent les amas, appelés par la suite "amas de Coniglio-Klein" (*CK*) : deux sites plus proches voisins occupés par un spin up sont connectés par un lien avec la

²³A. Coniglio [42] a démontré que sur un réseau de Bethe infini, (comme dans le cas à $3d$) la ligne de percolation des amas d'Ising ne passe pas par le point critique thermodynamique.

²⁴La présence d'un amas percolant dans la phase supercritique était considérée comme non physique puisque, d'après le modèle de Fisher, elle impliquerait des singularités thermodynamiques dans la région monophasique [23, 31, 33].

probabilité ²⁵ :

$$p_{ck}\left(\frac{\epsilon}{kT}\right) = 1 - e^{-\frac{\epsilon}{2kT}} \quad (1.20)$$

Un amas de CK est par définition un ensemble de spins up connectés par un chemin de liens ^{26,27}. Remarquons que la probabilité (1.20) est indépendante de la dimension de l'espace.

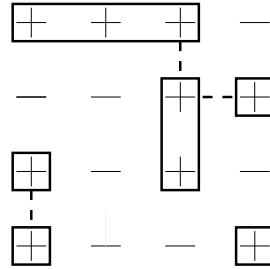


FIG. 1.5 – Une configuration d’amas de Coniglio-Klein à 2d sur un réseau carré obtenue à partir des amas d’Ising de la figure 1.3. Les liens absents entre spins up plus proches voisins sont représentés par des tirets.

La figure 1.5 représente une configuration d’amas de CK définie à partir des amas d’Ising de la figure 1.3. Notons que les amas de CK ne forment pas un gaz parfait d’amas : il peut y avoir des spins up plus proches voisins appartenant à deux amas différents (absence de lien). Les amas de CK vérifient néanmoins les critères des gouttelettes de Fischer au point critique thermodynamique [45].

Des simulations numériques confirment ces propriétés des amas de CK et donnent, pour $H = 0$ et $T = T_c$, des valeurs d’exposants géométriques égales à celles des exposants thermodynamiques : à deux dimensions sur un réseau carré, $\gamma = 1.77 \pm 0.03 \simeq \gamma_T$ et $\beta \simeq 0.125 = \beta_T$ [49, 38] ; à trois dimensions on trouve $\tau \sim 2.25$ [50, 51] et $\gamma \sim 1.2$ [52].

Les amas de CK donnent naissance dans le diagramme de phase à une nouvelle ligne critique de percolation appelée indifféremment “ligne de Coniglio-Klein” ou “ligne de Kertész” [45] (*cf* figure 1.6). Cette ligne, quelle que soit la dimension de l’espace, part du point critique thermodynamique ($\rho = 0.5$, $H = 0$) et se termine au point ($\rho = 1$, $H = \infty$) de température T_b .

²⁵Nous avons choisi d’exprimer p_{ck} en fonction des variables du modèle de gaz sur réseau. Dans le modèle d’Ising on aurait $p_{ck} = 1 - e^{-\frac{2J}{kT}}$.

²⁶D’autres définitions d’amas donnant les mêmes propriétés que les amas de CK ont été proposées [46, 47].

²⁷Pour une étude des amas de CK sous la courbe de coexistence en champ moyen, on consultera la référence [48].

donnée par l'équation $1 - e^{-\frac{\epsilon}{2kT_b c}} = p_{bc}$, où p_{bc} est la probabilité critique de percolation de liens du réseau étudié. En effet, en $\rho = 1$, tous les sites sont occupés par un spin up et on retrouve le cas de la percolation de liens. Le diagramme de phase est ainsi divisé en une région non percolante à haute température et basse densité et une région percolante à basse température et haute densité. Sur la ligne de Kertész, les exposants géométriques sont égaux à ceux de la percolation [45]. Les exposants passent donc discontinuement des exposants thermodynamiques au point critique ($T = T_c$, $H = 0$), aux exposants de la percolation sur la ligne critique pour $T > T_c$ et $H > 0$.

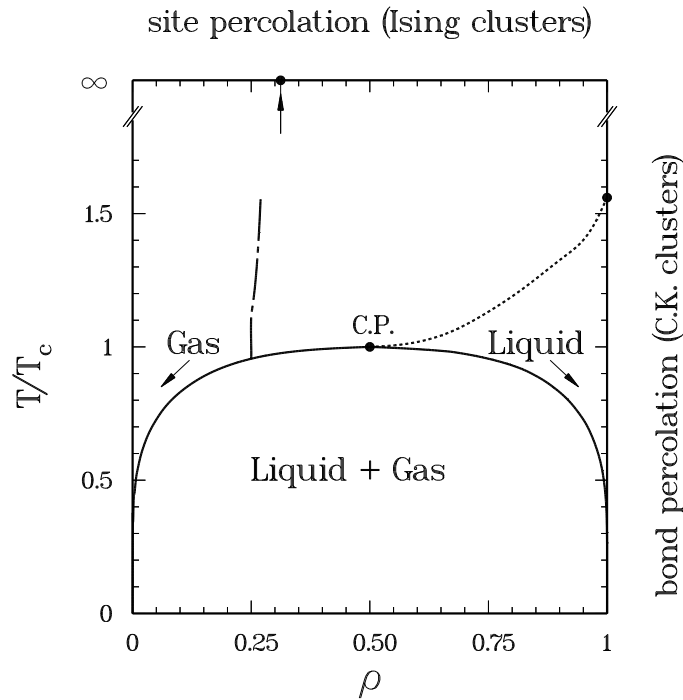


FIG. 1.6 – Projection du diagramme de phase du modèle de gaz sur réseau sur le plan $T - \rho$, calculé numériquement pour un réseau cubique d'après [53]. La ligne de coexistence est marquée en trait plein (le point critique est noté C.P.). La ligne de percolation des amas d'Ising (en tirets) se termine au seuil de percolation de sites lorsque $T \rightarrow \infty$. La ligne de percolation des amas de CK (en pointillés), appelée également "ligne de Kertész", se termine au seuil de percolation de liens en $\rho = 1$.

Remarquons que lorsque l'on tient compte des interactions avec les seconds voisins, le point critique thermodynamique reste un point critique géométrique pour les amas de CK [38]²⁸. Ce résultat suggère qu'en pas-

²⁸Par contre, les amas d'Ising à deux dimensions divergent dans ce cas à une densité

sant à la limite continue et en considérant un potentiel plus réaliste, le point critique thermodynamique reste un point critique géométrique ²⁹. La question de l'existence d'une ligne de percolation dans un fluide réel sera l'objet du deuxième chapitre de cette thèse.

1.3.3 Amas de Swendsen-Wang

Les amas de Coniglio-Klein se comportent bien comme les gouttelettes de Fisher au point critique ($H = 0$), mais la mise en évidence d'une ligne de percolation dans la phase supercritique (pour $H > 0$) a été interprétée comme une manifestation non physique de ces amas. Le but recherché était en effet de définir des amas dont le comportement critique de percolation corresponde aux singularités thermodynamiques. Puisqu'il n'y pas de singularités de la fonction de partition dans la phase supercritique, il fallait trouver une définition d'amas qui élimine la ligne critique de percolation [27, 28, 55].

Pour satisfaire ce critère, A. Coniglio et al. [55] et J. Wang [56] (1989) proposent une nouvelle définition d'amas en s'appuyant sur les travaux de C. M. Fortuin et P. W. Kasteleyn [43] et de R. H. Swendsen et J. Wang [57] ³⁰. Ces "amas de Swendsen-Wang" (*SW*) sont définis comme les amas de *CK* mais, en présence d'un champ magnétique H positif (négatif) les spins up (down) sont connectés à un site "fantôme" occupé par un spin up (down) avec la probabilité $1 - e^{-|h|}$, où $h = \frac{2H}{kT}$. Ainsi, dès que H est différent de 0, un amas percolant qui contient le site "fantôme" est présent dans le système quelque soit la température (cf annexe E). Les amas *finis* de *SW* se comportent comme on le souhaitait : ils réalisent les critères des gouttelettes de Fisher au point critique thermodynamique et leurs tailles ne divergent pas dans la phase supercritique : la ligne de percolation est supprimée.

J. Wang [56] a étudié numériquement la forme des distributions en taille n_s^{sw} des amas de *SW*. Selon la position du point du diagramme de phase par rapport à la ligne de Kertész, il a trouvé pour $s \gg 1$:

- au-dessus de la ligne : $n_s^{sw} \sim e^{-c_1 s - |h|s}$
- sur la ligne : $n_s^{sw} \sim s^{-\tau} e^{-|h|s}$
- en-dessous de la ligne : $n_s^{sw} \sim e^{-c_2 s^{\frac{2}{3}} - |h|s}$

où les coefficients c_1 et c_2 dépendent de la température. Les distributions en

inférieure à la densité critique.

²⁹La théorie de C. M. Fortuin et P. W. Kasteleyn a été généralisée au cas d'un potentiel à courte portée dans l'espace continu [54].

³⁰L'algorithme de Swendsen-Wang [57, 58], qui permet de réduire le phénomène de "slowing down" au point critique thermodynamique, est essentiellement basé sur la théorie de C.M. Fortuin et P.W. Kasteleyn [43].

taille des amas de CK sont obtenues ³¹ à partir des formules ci-dessus, en tout point du diagramme de phase, dans le cas particulier $h = 0$.

Pour toute température supercritique, la distribution en taille des amas de SW est exponentiellement décroissante et la ligne de Kertész n'est plus une ligne de percolation dont les divergences seraient incompatibles avec le comportement analytique de la fonction de partition. De plus, J. Kertész [27, 28] suggère que la disparition du terme de surface dans l'expression de n_s^{sw} le long de la ligne signifierait une singularité faible dans l'énergie libre des amas³². Nous pensons néanmoins que cet argument repose sur l'hypothèse du gaz parfait d'amas pour lequel $n_s = e^{-\beta F_s + s \ln z}$ et qu'il n'est pas évident que cette expression de la distribution en taille subsiste en général. D'autre part, il n'existe pas à notre connaissance d'interprétation physique des amas de SW et notamment du rôle joué par le spin "fantôme".

Les définitions d'amas évoquées jusqu'à présent ont été proposées pour donner une interprétation géométrique des transitions de phase thermodynamiques. En décrivant le fluide comme un gaz parfait d'amas et en exprimant phénoménologiquement leurs fonctions de partition, l'équation d'état du système s'écrit en fonction des grandeurs géométriques. La taille de ces amas varie comme la compressibilité et ne doit donc diverger qu'au point critique thermodynamique. C'est bien le cas par construction des gouttelettes de Fisher, mais ces dernières ne sont pas définies microscopiquement. En se plaçant dans le cadre du modèle de gaz sur réseau, le problème revient à trouver une définition mathématique d'amas qui présentent un point critique géométrique uniquement au point critique thermodynamique. Contrairement aux amas d'Ising définis par un critère de proximité, les amas de CK divergent au point critique, mais la ligne de percolation qui leur est associée devrait être supprimée pour éviter toute divergence dans la phase supercritique. C'est dans ce but que les amas finis de SW sont introduits : leur taille ne diverge qu'au point critique thermodynamique mais leur signification en termes d'amas physiques n'est pas claire.

Le choix de la définition des amas dépend du point de vue que l'on porte sur un système. Les amas d'Ising, par exemple, ne sont pas de bons candidats pour être des gouttelettes de Fisher, mais ils seraient adaptés aux situations dans lesquelles les amas physiques sont des ensembles de particules proches

³¹Dans l'annexe E, on montre que $n_s^{sw} = 2n_s^{ck}e^{-|h|s}$ [56].

³²D'après J. Kertész, la contribution de l'énergie libre de l'amas percolant à l'énergie libre totale annulerait cette singularité faible et la fonction de partition du fluide serait bien analytique [28].

dans l'espace de configuration, comme dans l'étude des propriétés de conduction électronique [39].

1.4 Amas énergétiquement stables

Nous allons à présent nous intéresser à des situations physiques où le critère de définition des amas est leur stabilité. Les définitions d'amas et les critères de stabilité introduits dans la suite seront utilisés dans les prochains chapitres.

Si l'on souhaite étudier un ensemble de particules qui restent proches les unes des autres au cours du temps, une définition d'amas basée uniquement sur un critère de proximité n'est en général pas appropriée. En effet, une telle définition ne tient pas compte du mouvement relatif des particules. A haute température, deux particules qui interagissent fortement sont très proches à un instant donné, mais peuvent s'éloigner rapidement l'une de l'autre. Une définition qui tiendrait compte de la stabilité des amas pourrait corriger, au moins partiellement, cette insuffisance. Une telle définition serait particulièrement adaptée à l'étude de phénomènes ou d'expériences dans lesquelles des ensembles de particules formeraient, dans un fluide, des structures morphologiques qui seraient stables si on les isolait. C'est par exemple le cas de la fragmentation : les fragments que l'on observe à l'issue d'un tel processus pourraient pré-exister sous la forme d'amas interagissant avant que le système ne se fragmente. Une expérience d'effusion d'un fluide à travers un trou pourrait éventuellement mettre en évidence des amas stables formés dans le système. Nous reviendrons plus en détail au chapitre 4 sur des situations physiques qui font intervenir de tels amas.

Dans un premier temps, nous préciserons ce que nous entendons par la stabilité d'un amas isolé à l'aide de deux critères énergétiques. Nous présenterons ensuite deux définitions qui permettent d'identifier des amas énergétiquement stables à un instant donné dans un fluide, connaissant les positions et les vitesses des particules. La première est basée sur un critère local de création de liens entre particules et la seconde sur une condition globale d'optimisation.

1.4.1 Critères de stabilité des amas

- **Stabilité absolue**

Si un amas C_s de taille s et d'énergie interne U_{C_s} n'est pas stable, il se fragmente en une partition P d'amas plus petits. L'amas C_s est stable si U_{C_s} est inférieure à l'énergie $U(P)$ de toute partition P en amas infiniment

éloignés les uns des autres et de vitesses nulles³³, soit :

$$U_{C_s} < \min_P U(P) \leq 0 \quad (1.21)$$

La condition la moins stricte, $U_{C_s} < 0$, assure seulement que le système ne se réduit pas en ses constituants élémentaires (d'énergie interne nulle). Dans le cas $s = 2$, le critère (1.21) s'applique simplement : un dimère est stable si $U_{C_2} < 0$. Mais le nombre de partitions augmente très rapidement avec s et le critère de stabilité absolue ne peut plus être appliqué en pratique.

• Stabilité par émission de monomères

Les partitions les plus probables d'un amas de taille s sont celles constituées de n monomères et d'un amas de taille $s - n$. Un second critère de stabilité moins strict que le précédent est donc de vérifier qu'un amas est stable par émission de monomères : l'énergie de libération ϵ_i de chaque particule i de l'amas, définie comme l'énergie de la particule calculée dans le référentiel du centre de masse de l'amas, doit être négative. Autrement dit, un amas C_s de taille s est stable par émission de monomères si pour toute particule $i \in C_s$:

$$\epsilon_i^{C_s} \equiv K_i^* + \sum_{j \in C_s \text{ et } j \neq i} u(r_{ij}) < 0$$

où K_i^* est l'énergie cinétique de la particule i calculée dans le centre de masse de l'amas C_s :

$$K_i^* = \frac{m}{2} (\vec{v}_i - \vec{V}^{C_s})^2,$$

et $\vec{V}^{C_s} = \frac{1}{s} \sum_{i \in C_s} \vec{v}_i$ est la vitesse du centre de masse de l'amas C_s . Connaissant les positions et les vitesses des particules d'un amas, ce critère a l'avantage d'être simple à appliquer.

1.4.2 Amas localement stables

• Amas de Hill

Le critère suivant de création de liens entre particules a été proposé par T.L. Hill [59]³⁴ (1955) : à un instant donné, deux particules i et j , de vitesses

³³Puisque les amas infiniment éloignés les uns des autres n'interagissent pas et qu'ils n'ont pas d'énergie cinétique, l'énergie $U(P)$ est égale à la somme des énergies internes des amas.

³⁴Dans ce même article, l'auteur développe une méthode exacte pour exprimer les distributions en taille d'amas sous la forme d'un développement en série de la densité en tenant compte des interactions entre amas. Ce formalisme peut être appliqué à toute définition d'amas.

respectives \vec{v}_i et \vec{v}_j mesurées dans le référentiel du laboratoire, sont liées si leur énergie cinétique relative K_r est inférieure à l'opposé de leur potentiel d'interaction $u(r_{ij})$.

$$K_r = \frac{m}{4}(\vec{v}_i - \vec{v}_j)^2 \leq -u(r_{ij}) \quad \Rightarrow \quad i \text{ et } j \text{ sont liées} \quad (1.22)$$

Autrement dit, deux particules sont liées si elles sont suffisamment proches dans l'espace des phases et non pas dans l'espace de configuration. Un amas de Hill est par définition un ensemble de particules connectées par un chemin de liens. Le critère déterministe de Hill assure donc une stabilité énergétique locale, lien par lien.

• Amas de Hill probabilistes et amas de Coniglio-Klein

Si l'on s'intéresse à des grandeurs moyennes, il n'est pas nécessaire d'appliquer le critère (1.22); on peut adopter une formulation probabiliste et rechercher la probabilité pour qu'il y ait un lien de Hill entre deux particules.

Dans un fluide à la température T , les composantes des vitesses des particules sont distribuées sur une gaussienne de variance $1/\beta m$. D'autre part, le mouvement relatif de deux particules i et j de même masse m est associé à une particule fictive de masse réduite $\mu = m/2$ et de vitesse relative $\vec{v}_r = \vec{v}_i - \vec{v}_j$. Les composantes de la vitesse relative étant distribuées sur une gaussienne de variance $2/\beta m$, on en déduit que les composantes de la vitesse de la particule fictive sont distribuées sur la même gaussienne.

La probabilité $p_{Hill}(r, \beta)$ qu'il y ait un lien de Hill entre deux particules séparées par une distance r est donc la probabilité de tirer une vitesse relative inférieure à $\sqrt{-2\frac{u(r)}{\mu}}$ sur une distribution maxwellienne de variance $1/\beta\mu$. Soit :

$$p_{Hill}(r, \beta) = Pr(K_r \leq -u(r)) = \frac{\int_0^{\sqrt{-\beta u(r)}} x^2 e^{-x^2} dx}{\int_0^\infty x^2 e^{-x^2} dx} \quad (1.23)$$

Notons que l'on retrouve l'expression de la fonction $F(r, \beta)$ introduite par T.L. Hill pour calculer les fonctions de partition des amas (*cf* annexe D). Avec cette formulation probabiliste, la définition d'un lien ne dépend plus des vitesses des particules mais de la température et les liens sont indépendants les uns des autres comme dans un processus de percolation.

Pour étudier la probabilité (1.23), on peut se placer dans le cadre du

modèle de gaz sur réseau. L'interaction est limitée aux plus proches voisins et vaut $-\epsilon = -4J$ (*cf* annexe B). La probabilité de création d'un lien de Hill entre deux particules placées sur des sites plus proches voisins est donnée par :

$$\begin{aligned} p_{Hill}(\beta\epsilon) &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\sqrt{\beta\epsilon}} e^{-x^2} x^2 dx \\ &= 1 - \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_{\sqrt{\beta\epsilon}}^{\infty} x^2 e^{-x^2} dx \end{aligned}$$

Cette probabilité de création de liens a récemment été proposée par X. Campi et H. Krivine [53]. En développant cette expression en polynômes de Laguerre, ces auteurs ont montré que :

$$\begin{aligned} p_{Hill}(\beta\epsilon) &= 1 - 0.911e^{-\frac{\beta\epsilon}{2}} - 0.177(1 - \beta\epsilon)e^{-\frac{\beta\epsilon}{2}} + \dots \\ &= p_{ck}(\beta\epsilon) - 0.088(1 - 2.01\beta\epsilon)e^{-\frac{\beta\epsilon}{2}} + \dots \end{aligned} \quad (1.24)$$

où $p_{ck}(\beta\epsilon) = 1 - e^{-\frac{\beta\epsilon}{2}}$ est la probabilité de création de liens de Coniglio-Klein (*cf* équation (1.20)). L'équation (1.24) et la figure 1.7 montrent que les probabilités p_{ck} et p_{Hill} sont pratiquement identiques dans la région supercritique d'un réseau cubique³⁵. Les amas de Coniglio-Klein qui ont été introduits mathématiquement pour présenter un point critique géométrique au point critique thermodynamique ont donc une interprétation énergétique.

D'autre part, des simulations numériques ont montré que l'énergie du système était pratiquement conservée le long de la ligne de Kertész [61].

Le critère de création de liens de Hill ne garantit pas la stabilité des amas, mais X. Campi et H. Krivine ont montré que les amas de Hill probabilistes étaient stables en moyenne par émission de particules [53]. Pour démontrer ce résultat, il faut évaluer le signe des énergies de libération des particules d'un amas. Dans le cas d'un amas suffisamment grand pour que la vitesse de son centre de masse soit négligeable, l'énergie cinétique relative d'une particule est égale à $\frac{m}{2}v_i^2$, où v_i est tirée sur une distribution maxwellienne de variance $1/\beta m$.

- Considérons d'abord le cas d'une particule liée à l'amas qui n'interagit qu'avec une seule autre particule, son énergie de libération est donnée par :

$$\epsilon_i = \frac{m}{2}v_i^2 - \epsilon$$

Par définition de la probabilité de création d'un lien de Hill : $\epsilon_i < 0$.

³⁵J. Pan et S. Das Gupta avaient remarqué numériquement cette relation [60].

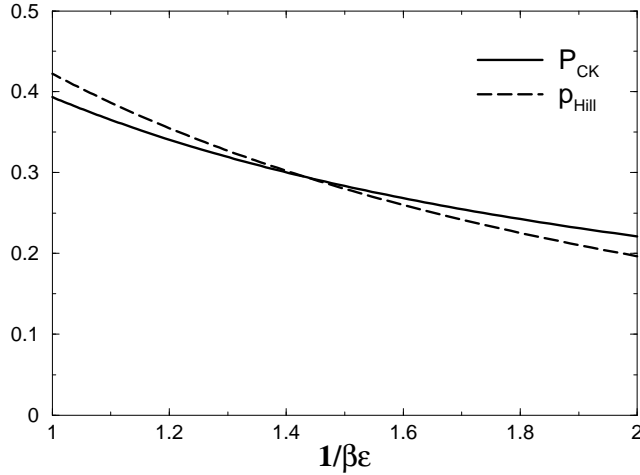


FIG. 1.7 – Probabilités p_{Hill} et p_{ck} en fonction de $1/\beta\epsilon$ dans le domaine qui nous intéresse.

- Considérons maintenant le cas où une particule interagit avec *deux* autres particules de l’amas. L’énergie de libération de la particule devient :

$$\epsilon_i = \frac{m}{2}v_i^2 - 2\epsilon$$

La probabilité que ϵ_i soit négative est $Pr(\frac{m}{2}v_i^2 \leq 2\epsilon) = p_{Hill}(2\beta\epsilon)$. Par ailleurs, en percolation de paramètre $p_{Hill}(\beta\epsilon)$ la probabilité pour que le site (la particule) soit relié à l’amas est $2p_{Hill}(\beta\epsilon) - p_{Hill}^2(\beta\epsilon)$, pour éviter le double comptage. La cohérence de la définition probabiliste des amas de Hill implique que :

$$2p_{Hill}(\beta\epsilon) - p_{Hill}^2(\beta\epsilon) = p_{Hill}(2\beta\epsilon)$$

Cette relation, exacte pour p_{ck} , grâce à sa forme exponentielle, devient une très bonne approximation pour p_{Hill} . On en déduit que, si une particule appartient à un amas de Hill probabiliste, son énergie de libération est négative.

La généralisation à plus de liens est évidente.

La quasi-identité entre les amas de *CK* et les amas de Hill définis par un critère énergétique de création de liens, ouvre des perspectives intéressantes. Les résultats que nous avons présentés montrent en effet que, dans un modèle de gaz sur réseau, il existe des amas énergétiquement stables dans la phase supercritique dont la taille diverge le long d’une ligne de percolation qui part

du point critique thermodynamique. Bien sûr, ces prédictions pourraient être un artefact du modèle de gaz sur réseau qui ne résisteraient pas au passage à la limite continue et à l'utilisation d'un potentiel d'interaction plus réaliste. Ce point fera l'objet principal des chapitres 2 et 3.

1.4.3 Amas globalement stables

Une autre façon de définir des amas énergétiquement stables à un instant donné est d'identifier la partition en amas la plus liée, *ie* qui minimise la somme des énergies internes des amas. Ce problème revient donc à chercher la partition en amas qui minimise :

$$U(P) = \sum_C U_C \quad (1.25)$$

où U_C est l'énergie interne de l'amas C . Ce problème de minimisation a une solution exacte, mais pas nécessairement unique, que l'on peut déterminer si le nombre de particules est suffisamment faible pour considérer toutes les partitions en amas possibles. Dans le cas contraire, on peut utiliser deux méthodes pour rechercher une solution optimale.

La première a été proposée par C. Dorso et J. Randrup [62] et repose sur une procédure d'optimisation de type "recuit simulé" ("Simulated Annealing") [63, 64] que nous noterons (SA) dans la suite : partant d'une partition en amas arbitraire A , une particule choisie au hasard est transférée d'un amas C à un amas C' ; on obtient ainsi une nouvelle partition B . La variation d'énergie interne entre les deux partitions est :

$$\Delta U = U(B) - U(A) = U'_C + U'_{C'} - U_C - U_{C'}$$

où U'_C et $U'_{C'}$ sont respectivement les énergies internes des amas C et C' après le transfert de la particule. Si $\Delta U < 0$, la partition B est acceptée ; si $\Delta U > 0$, la partition B est acceptée avec la probabilité $e^{-\frac{\Delta U}{T_e}}$ où T_e est un paramètre de contrôle. Pour chaque valeur de ce paramètre, on effectue un certain nombre de transferts de particules et on diminue progressivement la valeur de T_e jusqu'à ce qu'il n'y ait pas de changement dans la partition en amas sur un nombre donné d'essais. Comme toutes les méthodes basées sur un algorithme de Metropolis, la partition finalement obtenue peut correspondre à un minimum local de l'énergie.

Une seconde méthode, appelée BFM ("Binary Fusion Method"), a été développée par A. Puente [65] : au départ, on considère une distribution en taille de multiplicité maximale, *ie* $m_0 = N$ (toutes les particules sont des monomères) ; ensuite, à chaque itération, on réunit les deux amas qui

permettent d'obtenir la partition dont l'énergie interne (1.25) est la plus basse possible et la multiplicité diminue d'une unité. A la première itération, on construit donc un dimère, à la seconde un autre dimère ou un trimère et ainsi de suite. La construction s'arrête lorsque l'énergie interne (1.25) ne peut plus être diminuée. Cette méthode déterministe suit une certaine trajectoire dans l'espace des partitions en amas qui ne conduit pas nécessairement à la partition optimale, alors que la méthode SA explore davantage cet espace avec une procédure probabiliste qui dépend de paramètres choisis.

Dans le chapitre suivant, nous montrerons que ces trois définitions d'amas énergétiquement stables donnent des résultats équivalents.

Chapitre 2

Ligne de percolation des amas stables

”A cluster is [...] a fairly definite physical concept so that all physically reasonable definitions should lead to rather similar predictions of the cluster size distribution.” (T.L. Hill) [59]

2.1 Introduction

Dans le premier chapitre, nous avons montré que, dans le cadre du modèle de gaz sur réseau, les amas de Coniglio-Klein sont des amas stables par émission de particules. Nous allons à présent appliquer cette définition d’amas énergétiquement stables au cas des fluides réels. La correspondance entre le comportement thermodynamique d’un fluide simple et ses propriétés géométriques en termes d’amas sera présentée. Nous montrerons pour cela comment la distribution en taille des amas définis par un critère de stabilité énergétique évolue selon la région du diagramme de phase que l’on considère¹.

Le modèle de fluide que nous considérons est un ensemble de $N \leq 11664$ particules, confinées dans une boîte cubique, qui interagissent par un potentiel de Lennard-Jones :

$$u(r) = 4\epsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6\right] \quad (2.1)$$

où r est la distance entre deux particules, et ϵ et σ sont deux constantes qui fixent respectivement les échelles d’énergie et de longueur du fluide. Le potentiel est coupé à la distance 3σ .

¹Une partie de ce travail réalisé en collaboration avec X. Campi et H. Krivine a été publiée dans la référence [66].

Selon l'usage, la densité ρ , la température T , la pression P et l'énergie totale E seront exprimées à l'aide de grandeurs sans dimension, dans les unités "réduites" du système :

$$\begin{aligned} \rho\sigma^3 &\rightarrow \rho \\ \frac{kT}{\epsilon} &\rightarrow T \\ \frac{P\sigma^3}{\epsilon} &\rightarrow P \\ \frac{E}{N\epsilon} &\rightarrow \frac{E}{N} \end{aligned}$$

Le diagramme de phase² de ce fluide est représenté sur la figure 2.2. La forme du diagramme de phase et les propriétés des amas que nous allons présenter dans la suite sont peu sensibles au choix particulier du potentiel d'interaction à courte portée et peuvent donc être considérées comme génériques aux fluides simples.

Les amas sont définis à l'aide du critère de Hill (*cf* chapitre 1) mais nous montrerons dans la section 2.3 que les résultats présentés dans ce chapitre dépendent peu du choix particulier de la définition des amas énergétiquement stables. Selon les propriétés des amas que nous souhaitons étudier, nous avons utilisé l'un des deux algorithmes suivants décrits plus en détail dans l'annexe F :

- Quand nous nous intéressons à des grandeurs à l'équilibre et à la limite thermodynamique, nous avons utilisé un algorithme de type Monte-Carlo (MC) dans l'ensemble canonique avec des conditions aux limites périodiques. Mais cette méthode ne permet pas d'étudier des quantités en fonction du temps ni de calculer les vitesses des particules. Le fluide est supposé à l'équilibre thermodynamique lorsque l'énergie potentielle moyenne du système se stabilise.
- Pour étudier les propriétés énergétiques et dynamiques des amas (*cf* chapitre 3) et pour prendre en compte les effets de taille finie et de surface d'un système isolé de petite taille (*cf* section 2.6 de ce chapitre), nous avons effectué des calculs de Dynamique Moléculaire (DM) dans l'ensemble microcanonique. Dans ce cas, les particules subissent des réflexions élastiques sur les parois de la boîte. Le fluide est considéré à l'équilibre thermodynamique lorsque la moyenne sur l'énergie cinétique des particules commence à osciller autour d'une valeur constante. La température du fluide est définie à partir de cette valeur moyenne (*cf* annexe F).

²Les courbes de coexistence liquide-gaz et liquide-solide proviennent respectivement des références [67] et [68].

Nous avons contrôlé avec un calcul de Dynamique Moléculaire que les distributions en taille des amas de Hill étaient inchangées en moyenne lorsque l'on remplace les vitesses données par le calcul de (DM) par des vitesses tirées aléatoirement sur une distribution de Maxwell caractérisée par la température du système. Les distributions en taille sont donc calculées en (MC) en affectant à chaque particule une vitesse tirée sur la distribution de Maxwell.

Pour une configuration donnée des particules (positions et vitesses), les quantités géométriques sont calculées à l'aide de l'algorithme de reconnaissance d'amas suivant : deux particules sont liées si elles vérifient le critère de Hill : $\frac{m}{4}(\vec{v}_i - \vec{v}_j)^2 < -u(r_{ij})$. On ne considère que les couples de particules séparées par une distance inférieure à 3σ qui est la portée du potentiel choisie dans ces simulations numériques. Nous avons utilisé cet algorithme pour établir la correspondance entre le diagramme de phase et les distributions en taille des amas présentée dans ce chapitre.

2.2 Etude de la ligne de percolation

2.2.1 Localisation dans le diagramme de phase

Pour mettre en évidence l'apparition d'un amas macroscopique dans la région supercritique, nous avons déterminé, pour différentes densités, la taille moyenne de l'amas de plus grande taille $\langle S_{max} \rangle$ en fonction de la température. Sur la figure 2.1, le comportement de $\langle S_{max} \rangle$ montre qu'un amas macroscopique se forme en-dessous d'une certaine température à une densité donnée. Il existe donc deux régions dans la phase supercritique : une à basse température et haute densité dans laquelle on observe un amas macroscopique et une autre à haute température et basse densité dans laquelle seuls des amas de petites tailles subsistent.

Afin de déterminer plus précisément la température de transition entre ces deux régions, nous avons calculé pour ces mêmes densités,

$$\gamma_2 = \frac{m_0 m_2}{m_1^2}$$

en fonction de la température, où $m_k = \sum s^k n'_s$ est le moment d'ordre k de la distribution en taille des amas n'_s obtenue en ôtant la contribution de la taille du plus grand amas, événement par événement [26]. La quantité $\gamma_2 - 1$ est égale à la largeur réduite de la distribution en taille n'_s (cf annexe A) [69]. Dans un processus de percolation aléatoire, γ_2 et les moments m_k pour $k \geq 2$ divergent au seuil de percolation à la limite thermodynamique. Comme on le constate sur la figure 2.1, l'apparition d'un amas macroscopique correspond

à un maximum de γ_2 à une densité donnée. La ligne $T_p(\rho)$ est définie comme le lieu des points pour lesquels γ_2 présente un maximum. Nous montrerons dans la section 2.2.2 que cette température marque une transition de type percolation.

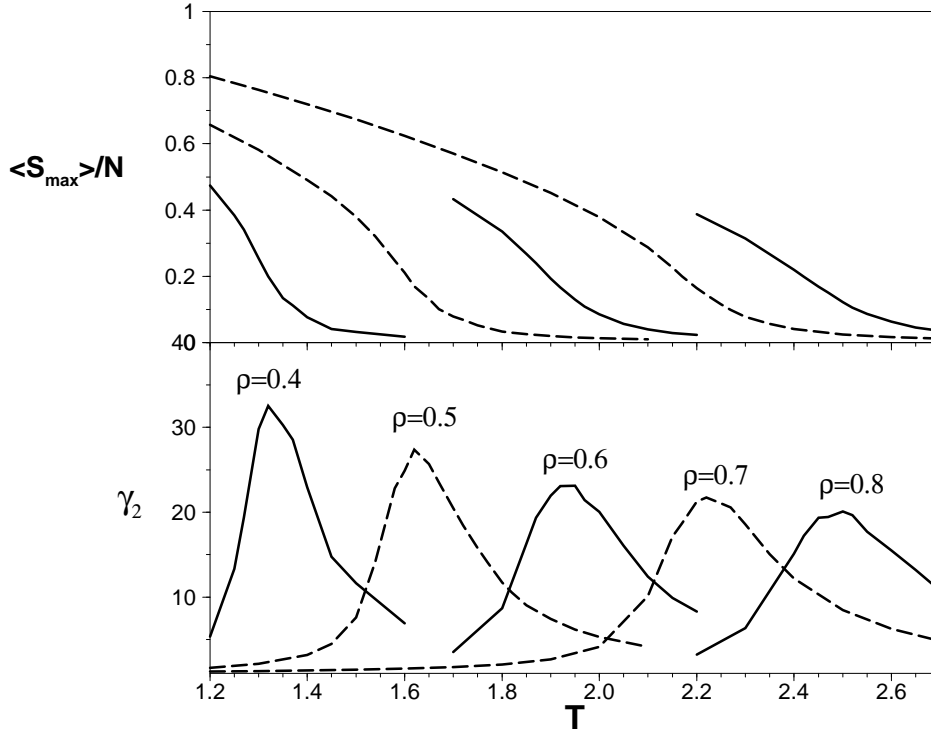


FIG. 2.1 – Taille moyenne de l'amas le plus grand $\langle S_{max} \rangle / N$ (en haut) et γ_2 (en bas) en fonction de la température pour différentes densités. On remarque que le pic de γ_2 correspond à un point d'inflexion de $\langle S_{max} \rangle / N$.

Notons que les effets de taille finie qui sont d'autant plus importants que la densité est grande, sont responsables de la diminution de la valeur du pic et de l'élargissement de la fonction $\gamma_2(T)$ lorsque la densité augmente³. L'estimation de $T_p(\rho)$ est donc moins précise à haute densité. Nous avons vérifié que m_2 et m_3 avaient le même comportement que γ_2 en fonction de la température, mais leur maximum est, dans les deux cas, à des températures légèrement différentes à cause de la taille finie du système. La figure 2.2 représente la ligne de percolation $T_p(\rho)$ dans le diagramme de phase $T - \rho$ du fluide de Lennard-Jones. Les barres d'erreurs sur $T_p(\rho)$ incluent les valeurs des températures des maxima de m_2 et m_3 . On trouvera une représentation

³Ces effets sont également visibles sur la forme de $\langle S_{max} \rangle / N$ à haute densité.

du diagramme de phase et de la ligne de percolation dans le diagramme $P-T$ sur la figure 2.3.

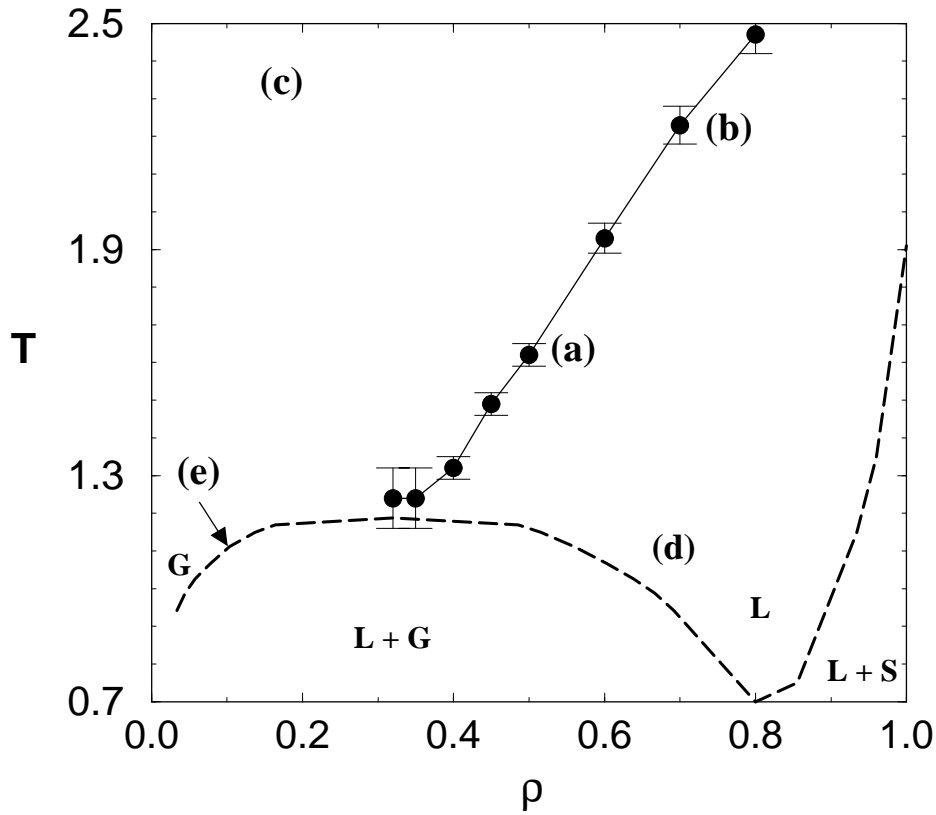


FIG. 2.2 – Diagramme de phase projeté dans le plan $T - \rho$ du fluide de Lennard-Jones. Les phases solide (S), liquide (L) et gazeuse sont séparées par les courbes de coexistence [67, 68] dessinées en tirets; la ligne de percolation des amas énergétiquement stables est représentée en trait plein. Les distributions en taille des amas correspondant aux points (a), (b), (c), (d) et (e) du diagramme de phase sont représentées sur la figure 2.4.

Aux imprécisions numériques près dues au phénomène de ralentissement critique (“critical slowing down”), la ligne de percolation part du point critique thermodynamique⁴ ($\rho_c \simeq 0.32$, $T_c \simeq 1.19$). A la densité critique nous avons trouvé $T_p(\rho = 0.32) = 1.23 \pm 0.08$.

Les distributions en taille des amas de Hill calculées aux points (a), (b), (c), (d) et (e) du diagramme de phase de la figure 2.2 sont représentées sur la figure 2.4. Nous commenterons dans la section 2.4 la forme de n_s au

⁴Dans le cadre d’un calcul en champ moyen (équation d’état de Van der Waals) le point critique ne coïncide pas avec un point de percolation : la ligne de percolation coupe la courbe de coexistence en $\rho \simeq 0.55\rho_c$ [70, 71].

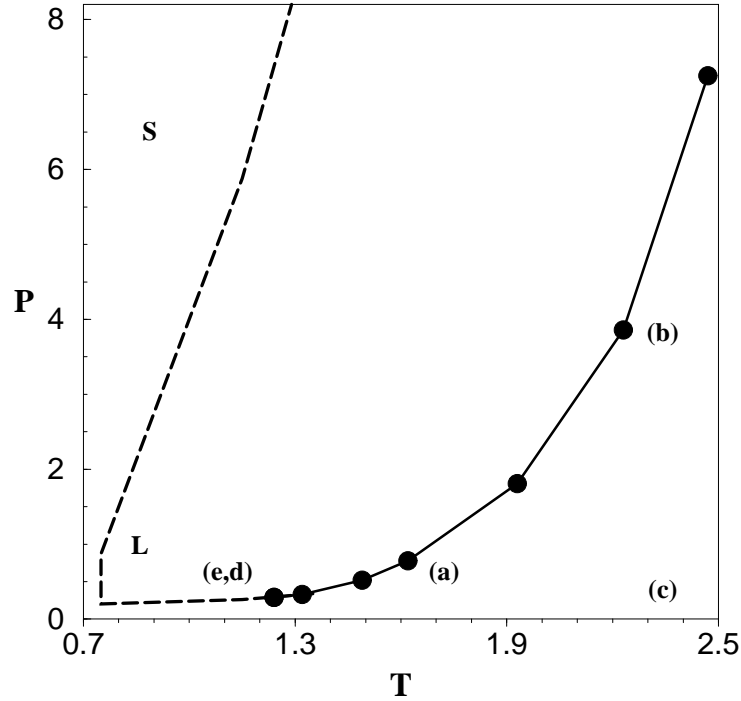


FIG. 2.3 – Diagramme de phase projeté dans le plan $P - T$ du fluide de Lennard-Jones. Les phases liquide (L), gazeuse (G) et solide (S) sont séparées par les courbes de coexistence [68] dessinées en tirets. La phase gazeuse est située en-dessous de la courbe de coexistence liquide-gaz à très faible pression. La ligne de percolation des amas énergétiquement stables est représentée en trait plein. Les positions des points (a), (b), (c), (d) et (e) de la figure 2.1 sont également indiquées dans ce diagramme. On remarque que les points (e) et (d) sont pratiquement confondus dans cette représentation.

point (e). Au point (c), à basse densité et haute température, la distribution en taille décroît exponentiellement. Au point (d), à haute densité et basse température, le pic en $s \simeq 8000$ de n_s signale la présence d'un amas percolant dans le fluide.

Le long de la ligne de percolation, la distribution en taille reste la même, comme on le voit sur la figure 2.4 pour les points (a) et (b), et peut être ajustée par une loi de puissance (pour $s > 3$) :

$$n_s \sim s^\tau \quad \text{avec} \quad \tau = 2.20 \pm 0.05$$

Cette valeur de τ est très proche de celle ($\tau_p = 2.18$) qui caractérise la distribution en taille des amas au seuil de percolation dans un processus de percolation aléatoire à 3 dimensions (*cf* annexe A).

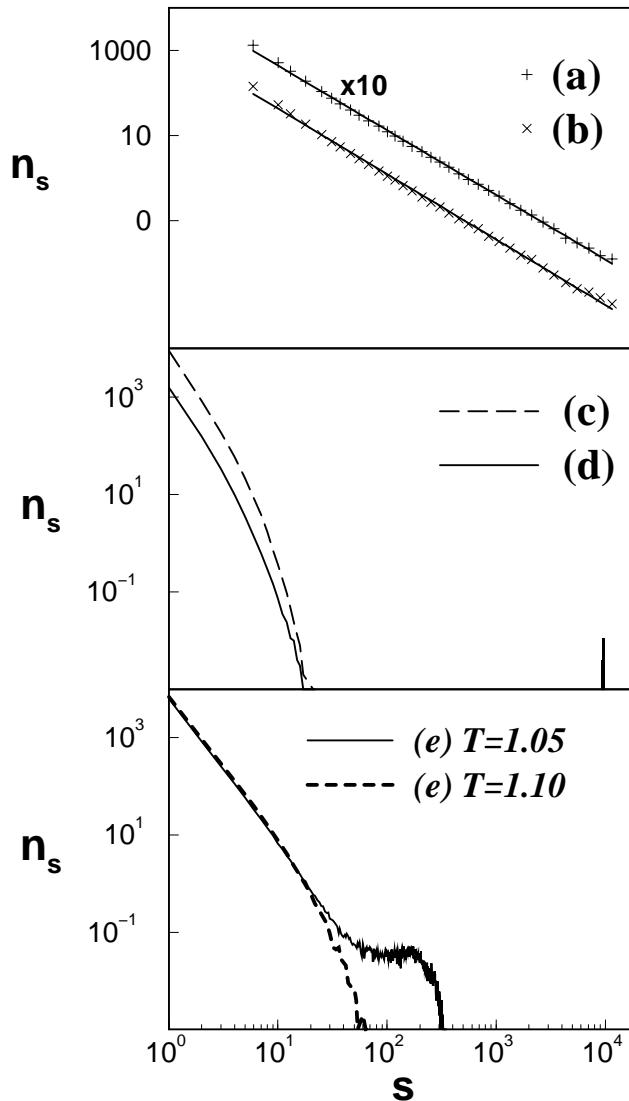


FIG. 2.4 – Distribution en taille n_s aux points (a), (b), (c), (d) et (e) du diagramme de phase de la figure 2.2. La distribution en taille du point (a) est multipliée par 10 pour la distinguer de celle du point (b). Remarquons que la distribution en taille du point (d) présente un pic en $s \simeq 8000$.

2.2.2 Détermination des exposants critiques

Pour prouver que la ligne $T_p(\rho)$ est bien une ligne de percolation aléatoire, nous présentons à présent l'évaluation des autres exposants qui caractérisent le comportement de la distribution en taille au voisinage de la ligne.

Une première méthode consiste à mesurer directement les exposants : la taille moyenne de l'amas le plus grand $\langle S_{max}/N \rangle$, m_2/N et m_3/m_2 varient

en fonction de la différence de température $|T_p(\rho) - T|$ de la façon suivante :

$$\begin{aligned} \frac{\langle S_{max} \rangle}{N} &\sim (T_p(\rho) - T)^\beta \\ \frac{m_2}{N} &\sim |T_p(\rho) - T|^{-\gamma} \\ \frac{m_3}{m_2} &\sim |T_p(\rho) - T|^{-\frac{1}{\sigma}} \end{aligned}$$

La figure 2.5 illustre une détermination directe de l'exposant β qui caractérise $\langle S_{max} \rangle / N$ au voisinage de la ligne de percolation. Le défaut de cette méthode est que la valeur des exposants dépend sensiblement de l'intervalle en température que l'on considère et de la valeur de $T_p(\rho)$.

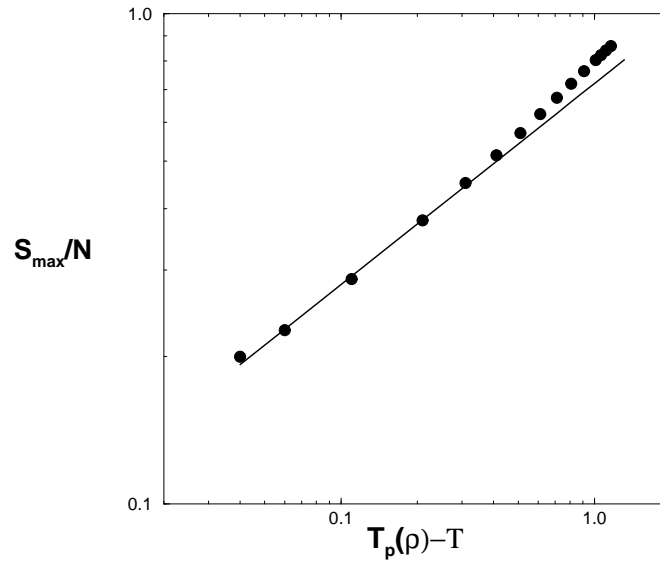


FIG. 2.5 – $\langle S_{max} \rangle / N$ en fonction de $(T_p(\rho) - T)$ pour la densité $\rho = 0.7$ ($T_p(0.7) = 2.2$ correspond au point (b) du diagramme de phase de la figure 2.2). La pente de la droite est $\beta = 0.4 \pm 0.1$.

Comme on le constate dans le tableau 2.1, les valeurs des exposants, déterminées pour la densité $\rho = 0.7$, sont en accord avec les valeurs de la classe d'universalité de la percolation à trois dimensions.

Une seconde méthode, moins ambiguë, permet d'estimer des rapports entre les exposants critiques en utilisant les propriétés de loi d'échelle en taille ('finite size scaling'). Le long de la ligne de percolation, les grandeurs géométriques s'expriment en fonction de la taille du système (N le nombre de particules) :

$$\langle S_{max} \rangle \sim N^{1 - \frac{\beta}{3\nu}}$$

	Percolation	Ce travail
β	0.41	$0.4 \pm .1$
γ	1.80	$1.6 \pm .3$
σ	0.45	$0.44 \pm .05$
τ	2.18	$2.20 \pm .05$
β/ν	0.47	$0.48 \pm .02$
γ/ν	2.05	$2.00 \pm .05$
$1/\sigma\nu$	2.53	$2.60 \pm .05$

TAB. 2.1 – Exposants critiques associés à la distribution en taille, en percolation à trois dimensions [26], calculés au voisinage du point (b) du diagramme de phase.

$$\begin{aligned} m_2 &\sim N^{1+\frac{\gamma}{3\nu}} \\ \frac{m_3}{m_2} &\sim N^{\frac{1}{3\sigma\nu}} \end{aligned}$$

où ν est l'exposant associé à la longueur de corrélation [26]. Ces quantités, calculées au point (b) du diagramme de phase, sont représentées en fonction de N sur la figure 2.6. Pour des tailles supérieures à $N \simeq 50$, on observe le comportement en loi de puissance attendu.

Les valeurs des rapports d'exposants sont données dans le tableau 2.1. On constate à nouveau un bon accord avec la percolation à trois dimensions. Les relations d'hyperscaling entre les exposants sont également bien vérifiées [26]. Par exemple :

$$\frac{\gamma}{\nu} + 2\frac{\beta}{\nu} = 2.96 \pm 0.06 \simeq d = 3$$

Sur la figure 2.6, on montre également que les fluctuations de la taille de l'amas le plus grand varient comme Nm_2 , vérifiant ainsi une conjecture proposée par D. Stauffer [72] en 1980 :

$$\langle S_{max}^2 \rangle - \langle S_{max} \rangle^2 \sim Nm_2 \sim N^{1+\frac{\gamma}{3\nu}}$$

Ces résultats suggèrent fortement que **des amas définis par un critère de stabilité énergétique engendrent une ligne critique de percolation caractérisée par les exposants de la classe d'universalité de la percolation aléatoire à trois dimensions**. Cette prédiction est un des principaux résultats de cette thèse.

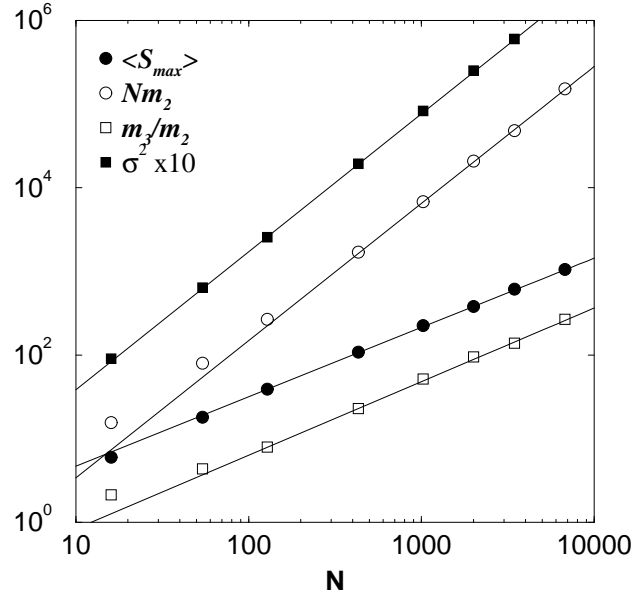


FIG. 2.6 – Comportement en loi d'échelle de $\langle S_{max} \rangle$, Nm_2 , $\frac{m_2}{m_2}$ et $\sigma^2 = \langle S_{max}^2 \rangle - \langle S_{max} \rangle^2$ en fonction de N pour le point (b) du diagramme de phase. Les droites correspondent aux meilleurs ajustements dans l'intervalle $50 \leq N \leq 11664$. Les fluctuations de S_{max} sont multipliées par un facteur 10 pour les distinguer de Nm_2 .

A cause du ralentissement critique évoqué plus haut, nous n'avons pas pu calculer précisément les exposants géométriques au point critique thermodynamique. En extrapolant les résultats obtenus avec le modèle de gaz sur réseau, on s'attend néanmoins à ce que les exposants géométriques aient en ce point (et seulement en ce point) les valeurs des exposants qui correspondent à la classe d'universalité du modèle d'Ising.

2.2.3 Conservation de l'énergie le long de la ligne de percolation

Nous avons constaté que le long de la ligne de percolation, l'énergie totale du système était pratiquement constante. On retrouve ainsi la même propriété que dans le cas du gaz sur réseau avec les amas de Coniglio-Klein. Afin d'estimer cette conservation de l'énergie, nous avons représenté sur la figure 2.7 l'énergie en différents points de la ligne et les variations d'énergie en fonction de la température pour une densité donnée : pour une même variation de température, les variations d'énergie le long de la ligne de percolation sont 20 fois plus faibles que sur une isochore. Remarquons que la conservation de l'énergie implique que la ligne de percolation présente une pente nulle au

point critique thermodynamique dans le diagramme $T - \rho$. En effet, l'énergie étant constante, $dE = \frac{\partial E}{\partial \rho} d\rho + \frac{\partial E}{\partial T} dT = 0$, or la chaleur spécifique $C_v = \frac{\partial E}{\partial T}$ diverge au point critique ce qui implique que dT est nulle.

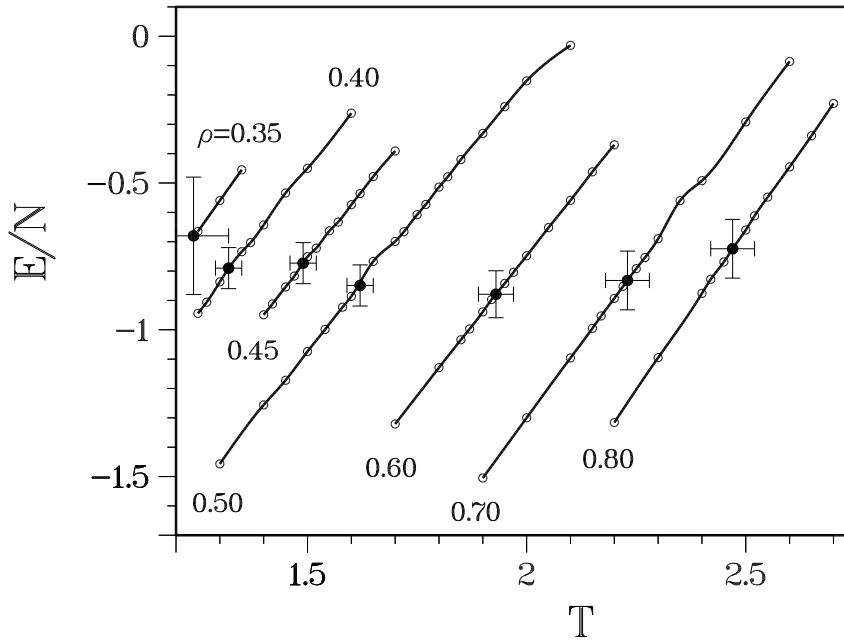


FIG. 2.7 – Energie du système (par particule) le long de la ligne critique de percolation en fonction de la température. Les lignes correspondent aux isochores $\rho = \text{cte}$ et les cercles noirs avec les doubles barres d'erreur sont des points de la ligne de percolation.

Nous montrerons au chapitre suivant (*cf* section 3.3.4) que cette conservation de l'énergie du système, dont l'origine n'est pas comprise, résulte de la compensation de deux termes associés aux énergies des amas.

2.3 Comparaison avec les amas globalement stables

L'existence et la localisation de la ligne de percolation ont été déterminées en définissant les amas à l'aide du critère de stabilité local de Hill. Pour vérifier que ces résultats ne dépendent pas de la définition particulière des amas énergétiquement stables, nous avons comparé les distributions en taille

des amas de Hill à celles des amas globalement stables présentés dans le chapitre 1.

Rappelons que les algorithmes d'optimisation de "recuit simulé" (SA) et "Binary Fusion method" (BFM) cherchent la partition en amas dont la somme des énergies internes des amas est minimale en valeur algébrique. Le principal inconvénient de ces méthodes est le temps de calcul qui augmente quadratiquement avec le nombre de particules, alors que le temps de calcul de notre algorithme de reconnaissance d'amas de Hill ne varie que linéairement avec N . Par exemple, pour le système de $N = 1000$ particules que nous avons considéré, notre algorithme est 300 fois plus rapide que l'algorithme de recuit simulé.

Les distributions en taille des amas de Hill, BFM et SA sont représentées sur la figure 2.8 pour un système de $N = 1000$ particules à la densité $\rho = 0.5$ pour trois températures différentes obtenues par des calculs de Dynamique Moléculaire. Pour des températures supérieures ou égales à celles de la ligne de percolation ($T = 2.8$ et 1.8 sur la figure 2.8), les distributions en taille correspondant aux trois définitions d'amas sont parfaitement équivalentes. Ce n'est plus le cas dans la région percolante ($T = 1.5$).

En conclusion, en dehors de la région percolante, les résultats présentés jusqu'ici concernant l'existence et la localisation de la ligne de percolation des amas énergétiquement stables sont indépendants du critère de stabilité choisi pour définir les amas.

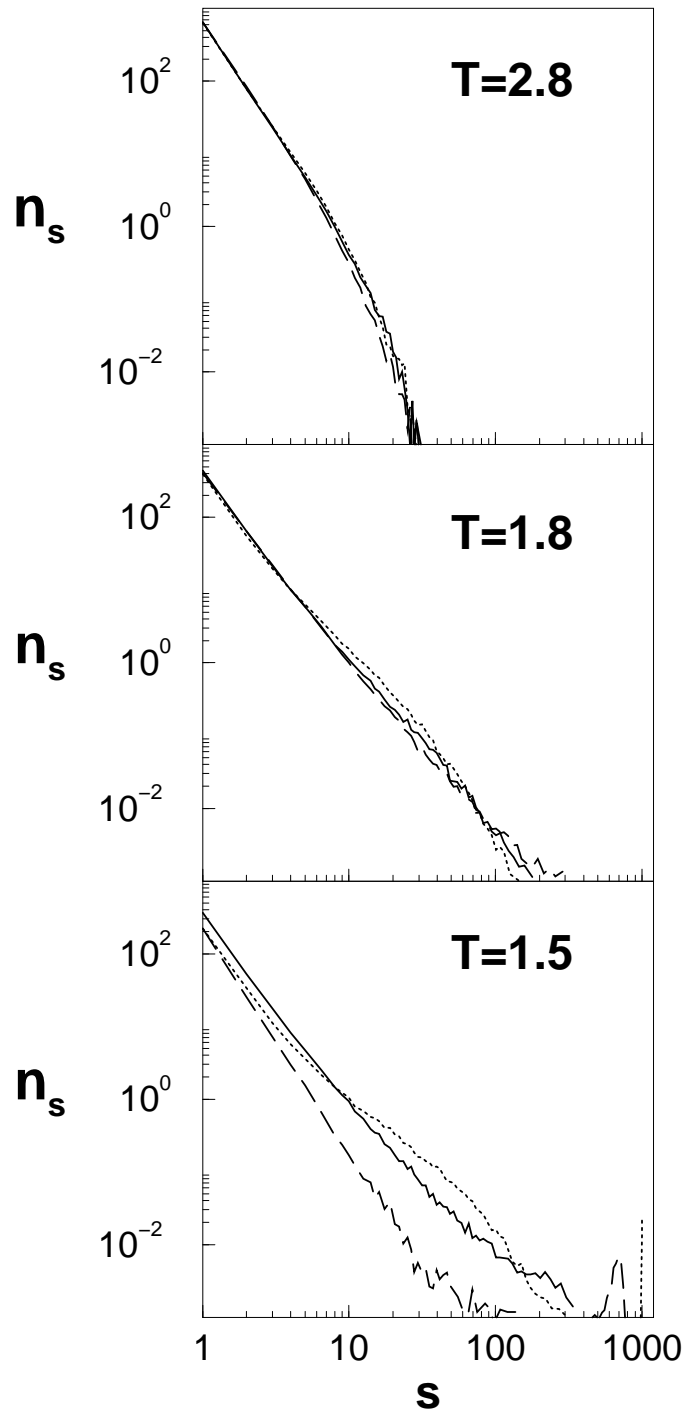


FIG. 2.8 – Distributions en taille des amas de Hill (en trait plein), BFM (en tirets) et SA (en pointillés) pour $N = 1000$, $\rho = 0.5$ à trois températures différentes.

2.4 Distribution en taille des amas stables sur la courbe de coexistence liquide-gaz

Pour des densités $\rho < \rho_c$ ou des températures $T < T_c$, nous n'avons pas observé de comportement critique de percolation. Les distributions en taille n_s décroissent plus rapidement que $s^{-2.2}$ et ne sont clairement pas en loi de puissance. Par contre, un amas *macroscopique* apparaît lorsque l'on passe sous la courbe de coexistence de phase liquide-gaz. La figure 2.4 représente deux distributions en taille d'amas calculées autour du point (e) du diagramme de phase (cf figure 2.2) à la densité $\rho = 0.1$: la première calculée à $T = 1.10$ est décroissante et la seconde à $T = 1.05$ présente une bosse pour $s \simeq 200$. Ce changement radical de n_s , pour une très faible variation de la température coïncide parfaitement avec le passage de la courbe de coexistence déterminée par N. Wilding [67]. Ce résultat renforce l'idée que les amas énergétiquement stables sont des amas physiques. Ce signal géométrique clair, donné par la distribution en taille des amas stables, peut être utilisé comme une méthode simple et précise pour déterminer la courbe de coexistence pour $\rho < \rho_c$. Il faut d'ailleurs remarquer que les amas géométriques (définis par un critère de proximité) ne présentent pas un tel signal le long de la courbe de coexistence⁵.

Nous insistons sur le fait que la ligne de coexistence liquide-gaz n'est pas une ligne critique de percolation. Au point de condensation, il y a bien formation d'un amas *macroscopique*, mais il n'est pas percolant et la distribution en taille des amas n'est pas en loi de puissance⁶.

2.5 Autres lignes dans la phase supercritique

Des travaux théoriques, parfois confirmés par une mise en évidence expérimentale, ont défini d'autres lignes dans la phase supercritique d'un fluide. Nous en donnons ici quelques exemples.

• Lignes de percolation des amas géométriques

Dans la section 1.3 du premier chapitre, nous avons défini des amas géométriques dans un fluide continu de la façon suivante : deux particules sont liées si la distance qui les sépare est inférieure à une distance de coupure b . Ces amas donnent également lieu à une ligne critique de percolation [73, 74, 75], mais sa localisation dans le diagramme de phase est très sensible au choix de la valeur de b , comme on peut le voir sur la figure 2.9 extraite de la

⁵Sauf à très faible densité où ces amas deviennent identiques aux amas stables.

⁶La taille moyenne de l'amas le plus grand est $\langle S_{max} \rangle \simeq 250$ au point (e) du diagramme de phase et $\langle S_{max} \rangle \simeq 2000$ aux points (a) et (b).

référence [74]. Ces lignes de percolation sont pratiquement indépendantes de la température ⁷.

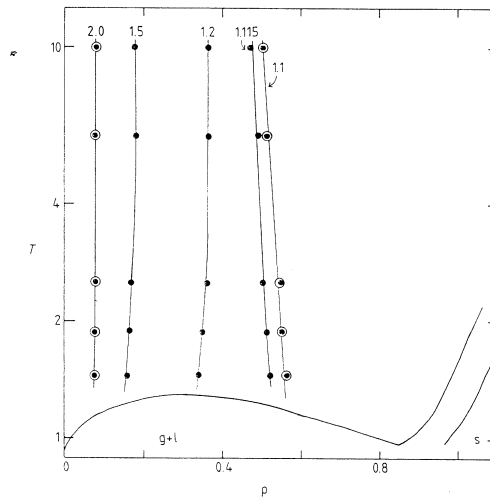


FIG. 2.9 – Lignes de percolation des amas géométriques représentées dans le diagramme de phase $T - \rho$ d'un fluide de Lennard-Jones. Chaque ligne est annotée par la valeur de la distance de coupure b correspondante. Les points noirs correspondent à des systèmes de taille $N = 108$ et les points cerclés à un système de taille $N = 500$ [74].

D'après les théorèmes de Lee et Yang [5], la fonction de partition d'un fluide ne présente pas de singularités dans la phase supercritique. Il est néanmoins possible de définir des lignes le long desquelles des grandeurs thermodynamiques changent de comportement en restant analytiques. Nous présentons dans la suite deux exemples de ces lignes qui n'ont a priori rien à voir avec une description géométrique du fluide.

• Ligne de Fisher-Widom

Dans le cas d'un potentiel à courte portée, la forme asymptotique de la fonction de corrélation à deux points $g(r)$ présente deux types de comportements pour les grandes valeurs de r dans la phase supercritique : dans une région à basse densité, $g(r)$ décroît exponentiellement comme dans un gaz, et dans une région à haute densité, la décroissance de $g(r)$ présente des oscillations amorties comme dans un liquide. Le lieu des points du diagramme de phase qui marque la transition entre ces deux régions est appelé "ligne

⁷On retrouve le comportement des lignes de percolation des amas d'Ising évoquées à la section 1.3 du chapitre 1.

de Fisher-Widom” [76, 77, 78]. Ce changement de comportement de $g(r)$ n’a jamais été observé expérimentalement. Comme on le voit sur la figure 2.10 extraite de la référence [77], la ligne de Fisher-Widom semble proche⁸ d’une ligne de percolation des amas géométriques pour une certaine valeur de b .

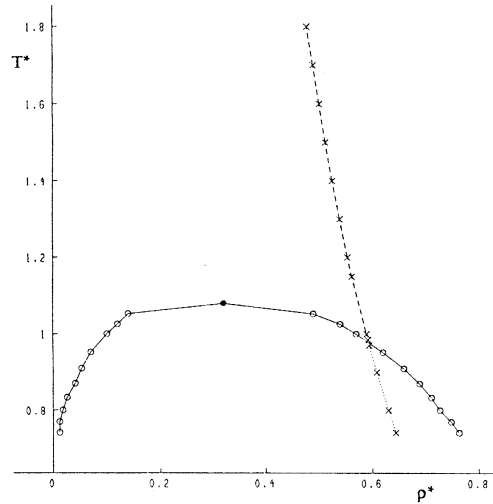


FIG. 2.10 – *Ligne de Fisher-Widom représentée dans le diagramme de phase $T - \rho$ d’un fluide de Lennard-Jones [77].*

• Ligne du maximum de la compressibilité

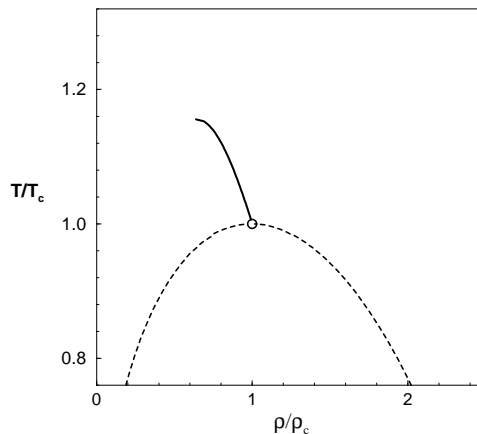
La compressibilité d’un fluide ne diverge qu’au point critique thermodynamique mais présente un maximum le long d’une ligne⁹ que l’on peut observer expérimentalement en mesurant la vitesse d’ultrasons dans l’argon [80] ou par diffusion de rayons X [81, 82]. Cette ligne se termine à une température de l’ordre de $1.2T_c$, au-dessus de laquelle la compressibilité ne présente plus de maximum.

La figure 2.11 représente cette ligne déterminée analytiquement à l’aide de l’équation d’état de Van der Waals.

⁸A notre connaissance cette remarque n’a jamais été signalée auparavant.

⁹Il existe également une ligne qui décrit le maximum de la chaleur spécifique à volume constant dans la phase supercritique [79].

FIG. 2.11 — Ligne du maximum de la compressibilité dans le diagramme de phase $T - \rho$ déterminée analytiquement à l'aide de l'équation d'état de Van der Waals. La température et la densité sont divisées par leurs valeurs au point critique.



2.6 Applications aux systèmes de petites tailles

Jusqu'à présent, nous nous sommes intéressés à des systèmes de grandes tailles afin d'en déduire les propriétés morphologiques du fluide à la limite thermodynamique. Nous avons montré que :

1. Des amas stables existent dans la phase supercritique des fluides simples.
2. Une ligne critique de percolation qui part du point critique thermodynamique sépare la phase supercritique en deux régions.
3. Au passage de la courbe de coexistence liquide-gaz (pour $\rho < \rho_c$), la distribution en taille des amas change radicalement de forme sans présenter de comportement critique de percolation (*ie*, n_s est différente d'une loi de puissance).
4. La ligne critique de percolation est (pratiquement) iso-énergétique.

Dans l'introduction de cette thèse, nous avons évoqué la possibilité d'établir une correspondance entre les propriétés thermodynamiques et la description en termes d'amas stables d'un petit système. Nous allons voir à présent ce que deviennent les quatre propriétés énoncées plus haut dans le cas des systèmes de petites tailles¹⁰. Deux expériences de fragmentation d'agrégats et de noyaux atomiques seront analysées au chapitre 4.

Nous avons effectué des calculs de Dynamique Moléculaire avec un système de $N = 125$ particules confinées dans une boîte cubique dont les parois sont parfaitement réfléchissantes. Dans les petits systèmes il n'y a plus à proprement parler de diagramme de phase. Nous continuerons néanmoins à employer ce terme en précisant comment nous avons défini la "courbe de coexis-

¹⁰Une partie de ce travail réalisé en collaboration avec X. Campi et H. Krivine va paraître dans la référence [83].

tence” : elle a été localisée, pour des densités inférieures à $\rho = 0.3$, à l’aide de la chaleur spécifique à volume constant $(\partial E/\partial T)_\rho$, avec une précision de l’ordre de 10%. Des résultats très proches ont été obtenus en utilisant la méthode de Lebowitz-Percus-Verlet [84] qui permet de calculer la chaleur spécifique dans l’ensemble microcanonique à partir des fluctuations de l’énergie cinétique des particules. Le diagramme de phase de ce système est représenté sur la figure 2.12. La courbe de coexistence a été prolongée, pour les densités supérieures à $\rho = 0.3$, en s’inspirant de la courbe obtenue dans le grand système [67] représentée sur la figure 2.2. Le “point critique” est situé en $\rho_c = 0.35 \pm 0.05$ et $T_c = 1.10 \pm 0.05$. Cette baisse de la température critique par rapport à celle du grand système ($T_c \simeq 1.20$) est due aux effets de surface.

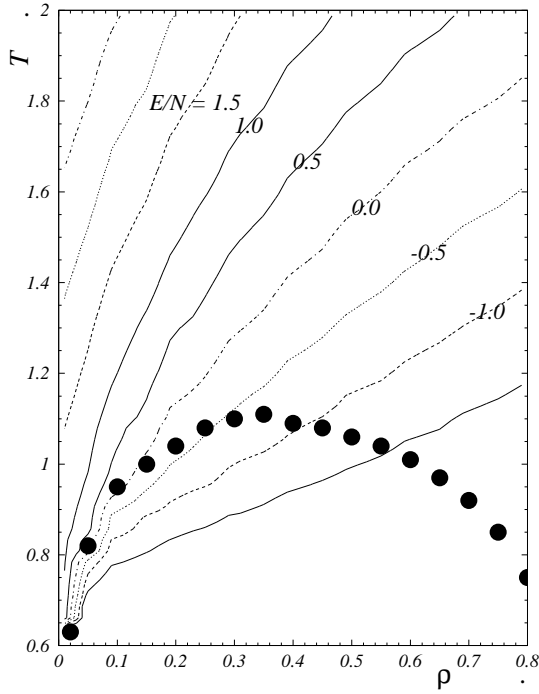


FIG. 2.12 – Diagramme de phase $T - \rho$ d’un fluide de Lennard-Jones de $N = 125$ particules confinées dans une boîte. La courbe de coexistence est représentée par les points. Les lignes iso-énergétiques sont annotées par la valeur de l’énergie par particule E/N .

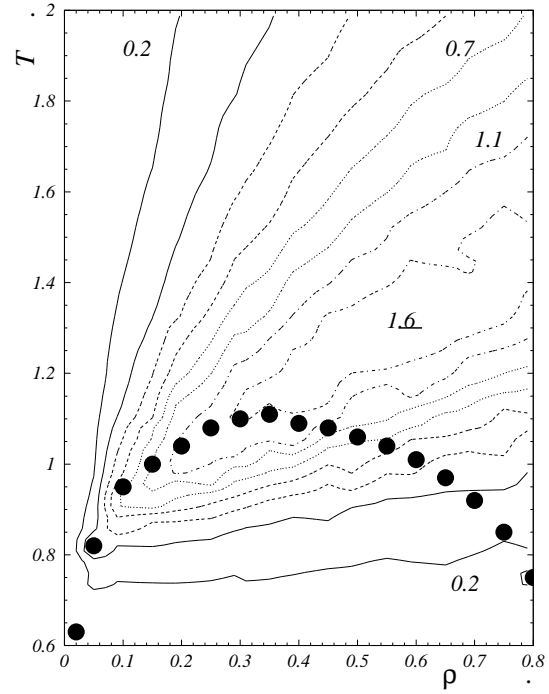


FIG. 2.13 – Diagramme de phase et courbes de niveaux de $\gamma_2 - 1$ dont quelques valeurs sont indiquées (voir texte).

Comme dans le cas des grands systèmes, des amas définis par un critère de stabilité énergétique sont présents dans la phase supercritique (point 1). Les courbes de niveaux de $\gamma_2 - 1$ (ie la largeur réduite de la distribution en

taille sans la contribution de S_{max}) sont représentées dans le diagramme de phase $T - \rho$ sur la figure 2.13. Une ligne, ou plus exactement une “bande”, sur laquelle γ_2 présente un maximum, sépare la phase supercritique en deux régions et passe par le point critique (point 2). Mais alors que dans un grand système, le comportement critique (de percolation) disparaît pour $\rho < \rho_c$ et $T < T_c$, l’intensité maximale de γ_2 diminue progressivement le long de la courbe de coexistence liquide-gaz. Dans cette région du diagramme de phase, la forme exponentielle de la distribution en taille (voir n_s au point (e), figure 2.4) peut être confondue avec une loi de puissance à cause de la faible gamme en taille des amas, comme on peut le constater sur la figure 2.14. Il est pourtant incorrect d’interpréter cette distribution en taille comme un signal d’un comportement critique de percolation.

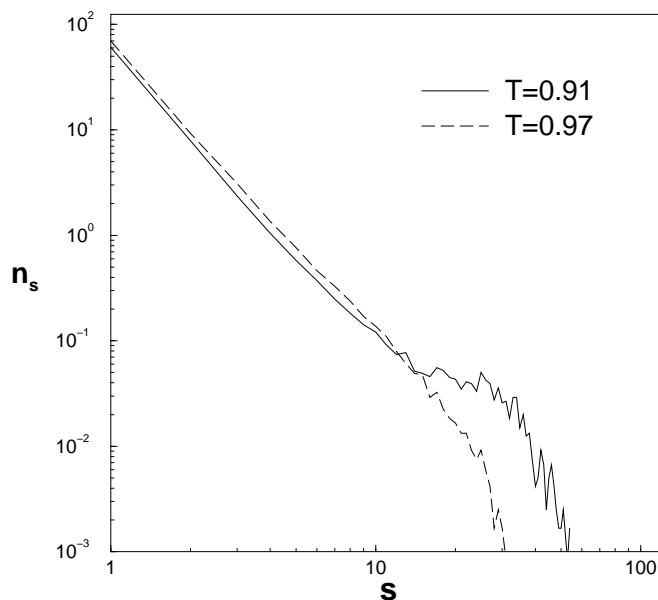


FIG. 2.14 – Distributions en taille n_s au voisinage de la courbe de coexistence en $\rho = 0.1$ pour un système de $N = 125$ particules.

La figure 2.14 représente deux distributions en taille d’amas à la densité $\rho = 0.1$ pour des températures situées de part et d’autre de la courbe de coexistence. Comme dans le cas des grands systèmes, la forme de la distribution en taille change brusquement, pour une faible variation de la température, lorsque le système pénètre dans la région biphasique (point 3).

En comparant les figures 2.12 et 2.13, on constate que dans la phase supercritique, les lignes iso-énergétiques correspondent à une valeur donnée de γ_2 . Nous avons vérifié qu’il en était de même pour les trois premiers

moments de n'_s . La ligne de percolation est donc bien iso-énergétique (point 4). D'après la figure 2.15, les distributions en taille le long de la ligne de percolation (maximum de γ_2 et iso-énergétique critique) sont pratiquement identiques et peuvent être ajustées par une loi de puissance ($\tau = 2.4 \pm 0.1$) malgré les effets de taille finie responsables de la bosse observée en $s \simeq 50$. A cause de ces mêmes effets, la distribution en taille au point critique thermodynamique est la même que sur la ligne de percolation. Par contre, en-dessous de la courbe de coexistence, la forme de n_s change le long d'une ligne iso-énergétique (*cf* figure 2.15).

Cette valeur de l'exposant τ est très proche de celle obtenue en percolation dans une approche de champ moyen ($\tau = 2.5$). En effet, lorsque la taille du système est de l'ordre de la portée de l'interaction, chaque particule peut être liée directement à toutes les autres. En utilisant un potentiel de Lennard-Jones modifié, dont le terme attractif tend plus rapidement vers 0 que $1/r^6$, la portée du potentiel diminue et l'on retrouve un exposant d'environ 2.2 pour cette même taille de système.

En conclusion, **le lieu des points de la phase supercritique qui ont une même distribution en taille est une ligne iso-énergétique**. Cela signifie que la seule connaissance de la distribution en taille ne permet pas de déterminer la température et la densité du système (la réciproque est néanmoins vraie).

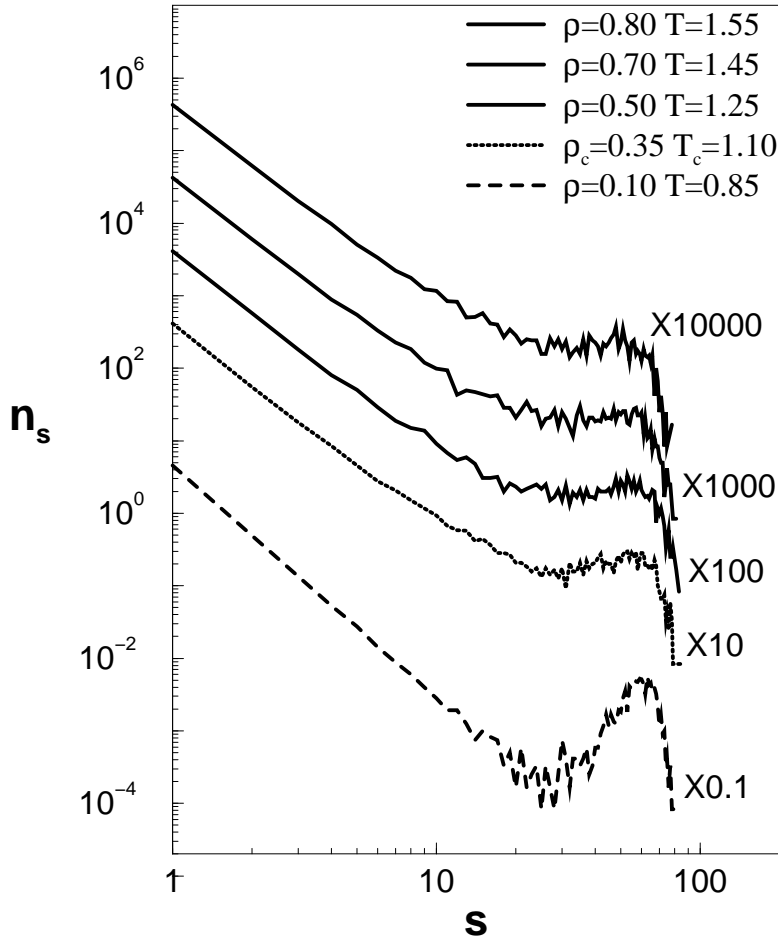


FIG. 2.15 — Distributions en taille n_s le long de la ligne iso-énergétique critique ($E_c/N \simeq -0.6$) qui est également le lieu des points du maximum de γ_2 , pour un système de $N = 125$ particules. De haut en bas, les trois premières courbes (en trait plein) correspondent à des points de la ligne de percolation, la quatrième (en pointillés) est évaluée au point critique thermodynamique et la cinquième (en tirets) est la distribution en taille d'un point situé sous la courbe de coexistence à la même énergie. Les cinq courbes sont multipliées par des valeurs différentes pour les distinguer les unes des autres.

Chapitre 3

Propriétés des amas stables

3.1 Introduction

Dans le chapitre 2, nous avons montré que, sur la courbe de condensation, il existe une correspondance entre les changements des grandeurs thermodynamiques et la forme des distributions en taille des amas énergétiquement stables (apparition d'un amas macroscopique sur la courbe de coexistence liquide-gaz pour $\rho < \rho_c$ et distribution en loi de puissance au point critique thermodynamique). Ceci suggère fortement que ces amas sont des objets physiques qui pourraient être observés expérimentalement, notamment au voisinage de la ligne de percolation qui part du point critique thermodynamique. Il est donc intéressant d'en préciser les caractéristiques.

Dans ce chapitre nous présentons une étude des propriétés des amas de Hill dans la phase supercritique et en particulier au voisinage de la ligne de percolation. Dans une première partie, la morphologie des amas sera étudiée à l'aide de leur rayon de giration. Nous examinerons ensuite les propriétés énergétiques des amas et montrerons dans quelle mesure ils vérifient les critères de stabilité énergétique énoncés au chapitre 1. Une dernière partie sera consacrée à une évaluation de la durée de vie moyenne des amas dans le fluide et lorsqu'ils sont isolés dans le vide.

Les résultats présentés dans les deux premières parties de ce chapitre ont été obtenus par des calculs de Dynamique Moléculaire pour un système de $N = 10648$ particules sans conditions aux limites périodiques¹. Les différents paramètres de ces simulations sont décrits dans l'annexe F.

¹Par conséquent, le diagramme de phase et la localisation de la ligne de percolation sont légèrement différents de ceux déterminés dans le chapitre 2.

3.2 Morphologie des amas

La définition de la surface d'un amas dans un espace continu est ambiguë. Pour extraire une information sur la forme des amas, nous allons utiliser le rayon de giration d'un amas de taille s défini par [26] :

$$R_s^2 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{s-1} \sum_{j=i}^s \frac{r_{ij}^2}{s(s-1)}$$

où r_{ij} est la distance entre deux particules i et j de l'amas. La distance moyenne au carré entre deux particules d'un amas de taille s est donc $\langle 4R_s^2 \rangle$. La variation du rayon de giration moyen en fonction de s permet de caractériser la compacité des amas. En effet, pour s suffisamment grand, $\langle R_s \rangle \sim s^{\frac{1}{D_f}}$, où D_f est la dimension fractale des amas et la moyenne est prise sur tous les amas de taille s . Dans le cas d'objets compacts, D_f est égale à la dimension de l'espace ($D_f = 3$).

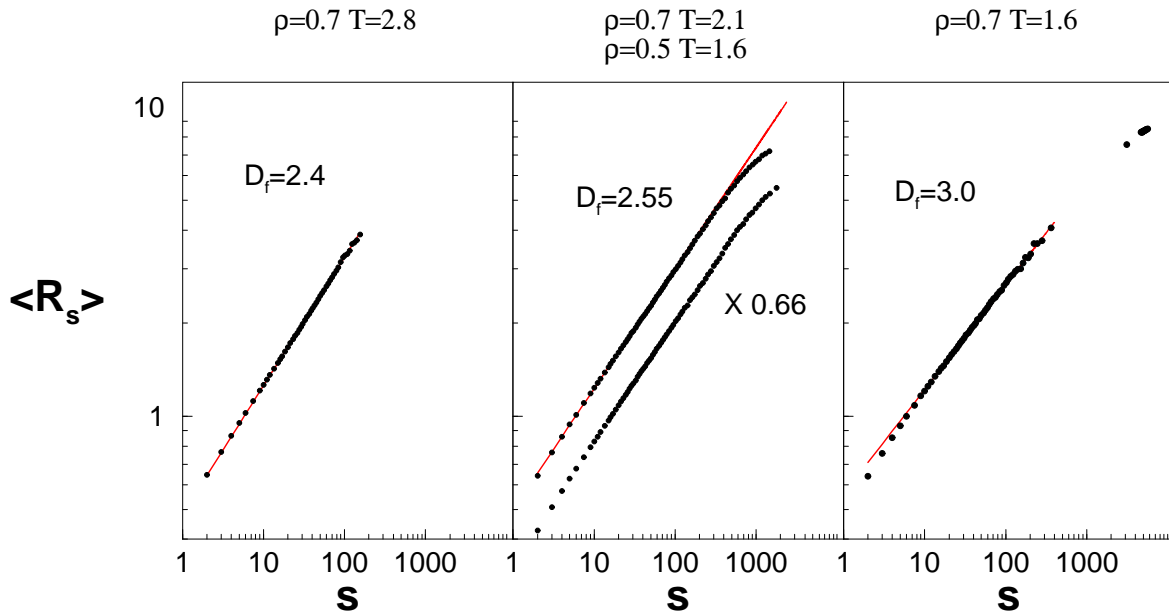


FIG. 3.1 – Rayon de giration moyen (en unité σ) des amas en fonction de s pour des points situés au-dessus (à gauche), sur (au milieu) et en-dessous (à droite) de la ligne de percolation. Sur la figure du milieu, le rayon de giration en $\rho = 0.5$ et $T = 1.6$ a été multiplié par 0.66. Les dimensions fractales évaluées à partir des pentes de ces trois courbes sont respectivement $D_f = 2.4 \pm 0.1$, 2.55 ± 0.05 , 3.0 ± 0.1 .

Comme on le constate sur la figure 3.1, la dimension fractale des amas dépend de la région du diagramme de phase que l'on considère :

- le long de la ligne de percolation (figure du milieu pour $\rho = 0.5$ et $\rho = 0.7$), le rayon de giration des amas de taille s est invariant. L'ajustement de $\langle R_s \rangle$ donne une dimension fractale $D_f = 2.55 \pm .05$ compatible avec la valeur que l'on peut déduire de l'exposant $\tau \simeq 2.2$ par $D_f = d/(\tau - 1) = 2.5$ [26]. Nous vérifions ainsi que le long de la ligne de percolation la structure interne des amas de Hill est conservée. Le voisinage de la ligne de percolation est caractérisé par la présence d'amas de toutes tailles, la valeur de D_f peut donc y être donnée avec précision. En dehors de cette région, il n'y a que des amas de petites tailles (et éventuellement un amas percolant), l'évaluation de la dimension fractale, si elle existe, est donc difficile.
- Dans la région non percolante, il faut distinguer les cas selon la valeur de la température. A haute température, la dimension fractale des amas est inférieure à 2.5 (*cf* figure de gauche)². Par contre, à température et densité suffisamment basses, les amas sont compacts comme l'indique la dimension fractale $D_f = 3$ évaluée par ailleurs en $\rho = 0.05$ et $T = 1.1$.
- Dans la région percolante, les amas de tailles finies ($10 < s < 500$) sont également compacts (*cf* figure de droite)³.

La longueur moyenne des liens de Hill donnent également une information sur la structure des amas. Nous montrons sur la figure 3.2 que la distribution de la longueur des liens change peu selon le point du diagramme de phase et présente un maximum en $r \simeq 1.12$ correspondant au minimum du potentiel de Lennard-Jones (*cf* équation (2.1)). Ainsi, la structure des amas de petites tailles ($s < 10$) dépend peu de la densité et de la température, le rayon de giration met également en évidence cette propriété des petits amas (voir figure 3.1). Notons qu'à cause de la courte portée du potentiel, la probabilité qu'un lien soit plus long que 2.5σ est négligeable⁴.

Les formes fractales des amas de Hill au voisinage de la ligne de percolation ne semblent a priori pas compatibles avec l'idée de stabilité. On imagine en effet plus volontiers un amas stable comme un ensemble compact de particules. Nous allons discuter ce point dans la suite de ce chapitre.

²Rappelons que, dans un processus de percolation sur réseau, en-dessous du seuil de percolation la dimension fractale des amas vaut 2.

³On note sur les figures du milieu et de droite (*cf* figure 3.1) que le rayon de giration de l'amas percolant est limité par la taille du système.

⁴Ceci justifie a posteriori le choix de la distance de coupure du potentiel en $r = 3\sigma$ que nous avons utilisée dans nos simulations (*cf* annexe F).

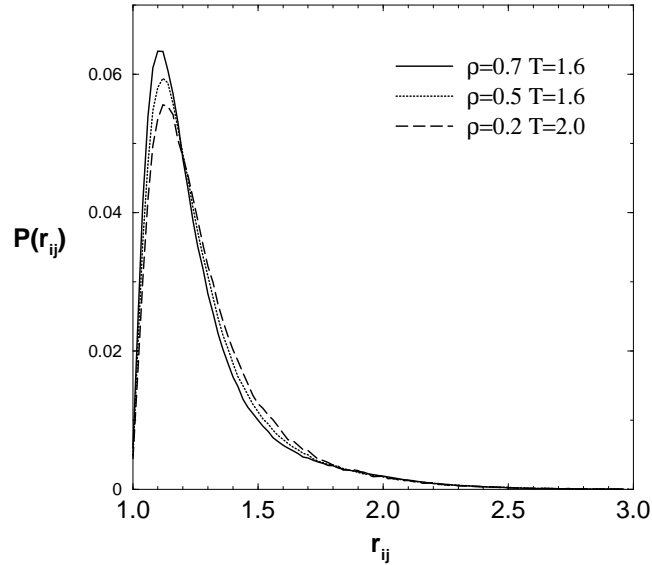


FIG. 3.2 – Distribution de la longueur r_{ij} (en unité σ) des liens de Hill en trois points du diagramme de phase.

3.3 Stabilité énergétique des amas

Les amas de Hill étant définis par un critère énergétique local, c'est-à-dire lien par lien, il convient de mettre à l'épreuve leur stabilité énergétique globale à un instant donné. Pour commencer, nous introduirons une température effective interne des amas et montrerons que les amas de grandes tailles se comportent comme des gouttelettes de liquide. Ensuite, nous nous intéresserons à leur énergie interne et à leur stabilité par émission de particules.

3.3.1 Températures effectives

La construction des amas de Hill revient à regrouper des particules dont les positions et les vitesses sont relativement proches. Par rapport à des amas géométriques définis comme des ensembles de particules proches dans l'espace de configuration, les particules des amas énergétiquement stables sont donc sélectionnées en plus par leur vitesse. Les vitesses des particules du fluide ont une distribution maxwellienne, mais la sélection sur les vitesses modifie les distributions des vitesses des particules appartenant à un même amas. Ainsi, un monomère de Hill est une particule dont la vitesse est beaucoup plus grande que celle de ses voisines.

La vitesse \vec{v}_i calculée dans le référentiel du laboratoire de chaque particule

i d'un amas C_s se décompose de la façon suivante :

$$\vec{v}_i = \vec{v}_i^* + \vec{V}_{C_s} \quad (3.1)$$

où \vec{V}_{C_s} est la vitesse du centre de masse de l'amas C_s et \vec{v}_i^* la vitesse de la particule i calculée dans le référentiel du centre de masse de l'amas C_s . La distribution $P(v_x^*)$ de la projection v_x^* selon l'axe Ox des vitesses des particules appartenant à des amas de tailles données est représentée sur la figure 3.3, à la densité $\rho = 0.5$ et à la température $T = 1.6$.

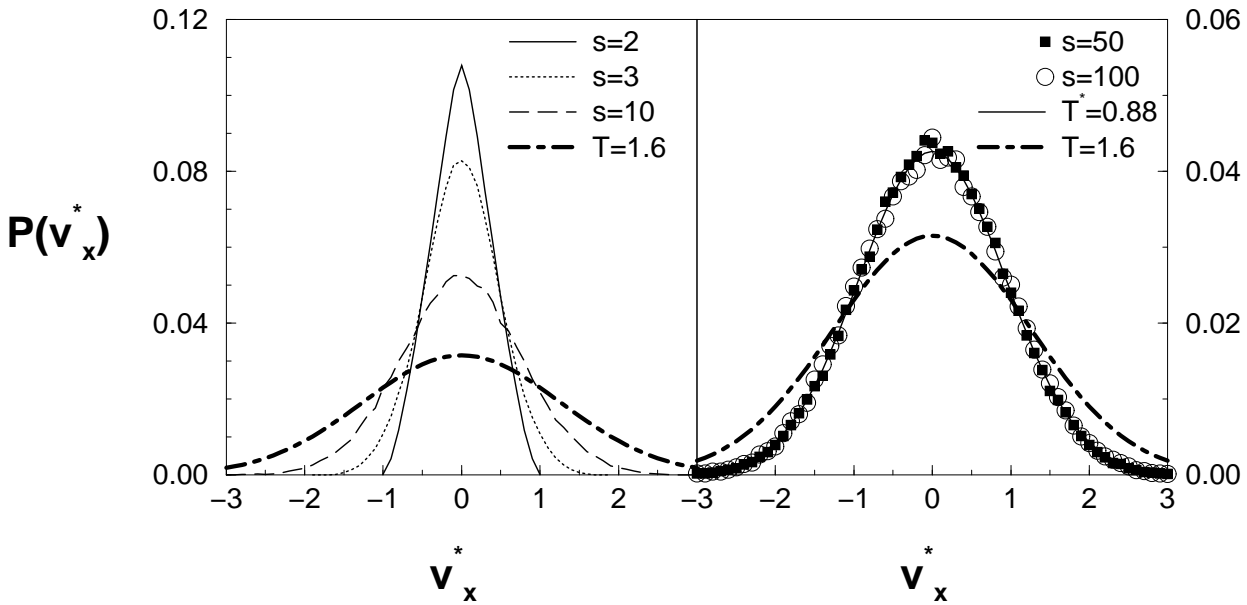


FIG. 3.3 – Distribution des vitesses $P(v_x^*)$ en $\rho = 0.5$ et $T = 1.6$ pour différentes tailles d'amas. La distribution gaussienne des vitesses des particules du fluide à $T = 1.6$ est représentée à titre de comparaison (les échelles sont différentes sur les figures de gauche et de droite). La distribution gaussienne à la température effective $T^* = 0.88$ est également représentée sur la figure de droite.

Les distributions des vitesses des amas de petites tailles ($s = 2, 3$ et 10), ne peuvent pas être ajustées par une distribution gaussienne et changent brusquement avec la taille des amas. Par contre, lorsque la taille des amas augmente et dépasse $s \simeq 50$, les distributions tendent vers la même gaussienne caractérisée par une “température” de 0.88 en ce point du diagramme de phase. Bien que l'observation d'une distribution de Maxwell-Boltzman n'implique pas pour autant l'équilibre thermodynamique d'un système, nous

allons introduire deux températures effectives associées aux amas pour faciliter une discussion qualitative des propriétés du fluide en tant que gaz d'amas.

Pour cela, décomposons l'énergie cinétique $K_{C_s}^{lab}$ d'un amas C_s calculée dans le référentiel du laboratoire à l'aide de l'équation (3.1). On obtient facilement :

$$\begin{aligned} K_{C_s}^{lab} &= \frac{1}{2}sV_{C_s}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \in C_s=1}^s v_i^{*2} \\ &= K_{C_s}^{cm} + K_{C_s}^* \end{aligned}$$

où $K_{C_s}^{cm}$ et $K_{C_s}^*$ sont respectivement l'énergie cinétique du centre de masse et l'énergie cinétique interne de l'amas C_s . Le mouvement d'un amas de taille s est décrit par $3s$ degrés de liberté : 3 degrés de liberté sont associés au mouvement de translation du centre de masse et $3(s-1)$ aux mouvements internes. On peut donc définir une température effective interne $T^*(s)$ et une température effective $T^{cm}(s)$ des centres de masse des amas de taille s de la façon suivante :

$$\begin{aligned} T^*(s) &= \frac{2}{3(s-1)k} \langle K_{C_s}^* \rangle \\ T^{cm}(s) &= \frac{2}{3k} \langle K_{C_s}^{cm} \rangle \end{aligned}$$

où les valeurs moyennes sont prises sur tous les amas de taille s . Les deux températures effectives $T^*(s)$ et $T^{cm}(s)$ sont représentées sur la figure 3.4 en fonction de la taille des amas en $\rho = 0.50$ et $T = 1.6$. L'allure de ces courbes est en fait assez générale et varie peu selon le point du diagramme de phase que l'on considère⁵. Les fluctuations de $T^{cm}(s)$ sont dues au manque de statistique car pour une taille donnée, il y a n_s contributions à $T^{cm}(s)$ alors qu'il y en a sn_s pour $T^*(s)$.

D'après la figure 3.4, on a quelque soit s :

$$T^*(s) < T < T^{cm}(s)$$

Puisque $T^{cm}(s)$ caractérise le mouvement de translation des amas de taille s et $T^*(s)$ leurs mouvements internes, cette inégalité suggère que le fluide peut être considéré comme un gaz "chaud" d'amas "froids"⁶.

⁵Le choix de ce point particulier du diagramme de phase est simplement motivé par la présence d'amas de toutes tailles.

⁶On peut également définir une température effective T' du gaz d'amas associée aux mouvements des centres de masse des m_0 amas par $\frac{3}{2}m_0kT' = \sum_s n_s K_{C_s}^{cm}(s)$. Cette température est très proche de la température $T^{cm}(s=1)$ des monomères qui forment une fraction importante des amas.

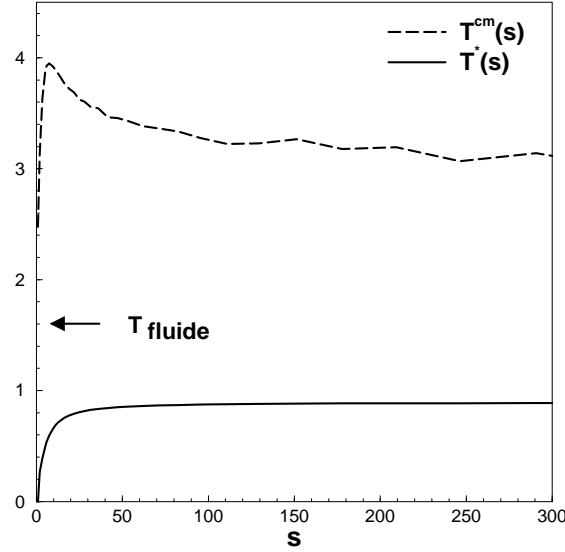


FIG. 3.4 – Températures effectives $T^*(s)$ et $T^{cm}(s)$ en fonction de la taille des amas ($1 < s < 300$) en $\rho = 0.50$ et $T = 1.6$. La température du système est indiquée à titre de comparaison.

Comme nous l'avons remarqué en étudiant la forme des distributions des vitesses des particules en fonction de la taille des amas, la température interne $T^*(s)$ devient pratiquement indépendante de la taille à partir de $s = 50$ environ et tend vers une valeur limite $T^* = 0.88$. Non seulement cette taille de saturation est peu sensible à la densité et à la température comme on le voit sur la figure 3.5, mais elle est également indépendante de la taille N du système comme nous le montrerons plus loin. Cette saturation de la température interne des amas est donc une propriété intrinsèque aux amas de Hill.

D'après la figure 3.5, la valeur limite de la température interne pour $s \gg 1$ ne dépend pratiquement pas de la température du fluide à une densité donnée (figure de gauche) et augmente peu avec la densité passant de 0.7 en $\rho = 0.05$, à 1.1 en $\rho = 0.80$ (figure de droite). La forme de $T^*(s)$ en fonction de s , ainsi que la valeur de la température limite inférieure à la température critique $T_c \simeq 1.2$ quelque soit la densité, montrent finalement que les petits amas ressemblent à des cristaux alors que les grands se comportent comme des gouttelettes de liquide.

Le nombre moyen de liens de Hill par particule dans un amas présente le même comportement que $T^*(s)$ en fonction de s pour un système de $N = 1000$ particules (*cf* figure 3.6). On constate que la taille de saturation est la même que celle de $T^*(s)$ et qu'elle ne dépend pas de la taille N du système

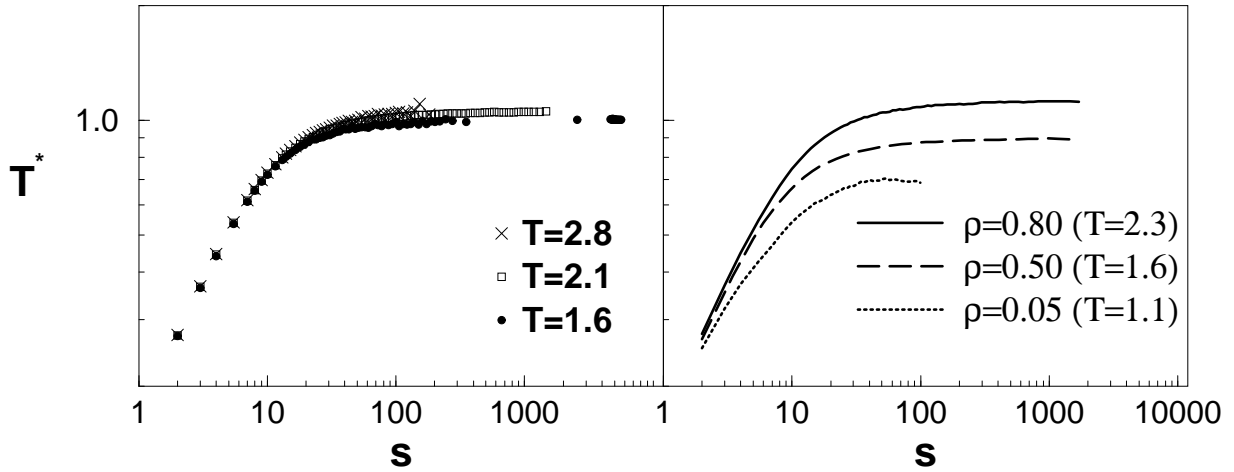


FIG. 3.5 – $T^*(s)$ en fonction de s . A gauche, à la densité $\rho = 0.7$ pour trois températures différentes ; à droite, pour trois densités (et températures) différentes. Remarquons que les deux points aux densités $\rho = 0.5$ et $\rho = 0.8$ sont sur la ligne de percolation.

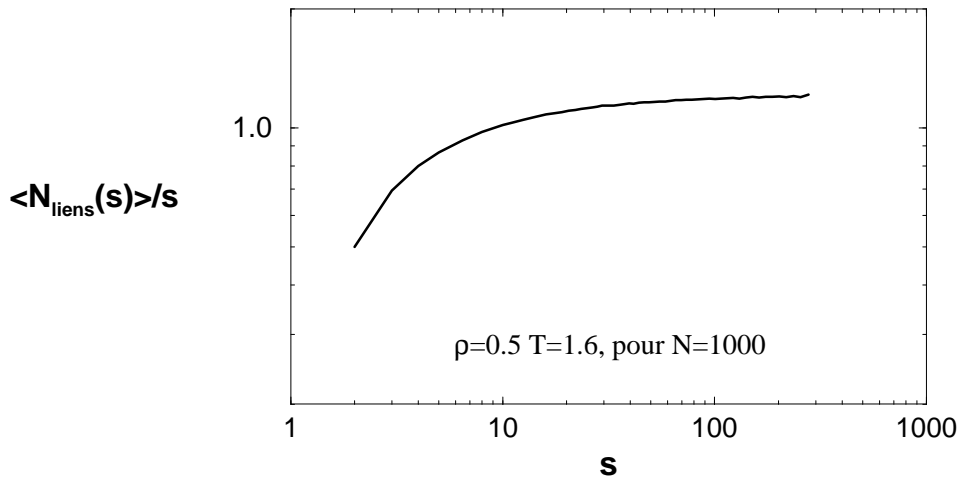


FIG. 3.6 – Nombre moyen de liens par particule dans un amas en fonction de s pour $\rho = 0.50$ et $T \simeq 1.6$ pour un système de $N = 1000$ particules (ce point du diagramme de phase est sur la ligne de percolation). On remarque que la taille de saturation ($s \simeq 50$) est la même que dans le cas de $N = 10648$ particules.

comme nous l'avons indiqué plus haut. La valeur limite du nombre moyen de liens par particule vaut environ 1.2 en ce point du diagramme de phase ce qui renforce l'idée de la nature fractale des amas.

Remarquons que les températures internes des amas géométriques (définis par un critère de proximité dans l'espace de configuration) et probabilistes

(définis par création de liens avec une probabilité donnée) sont égales à la température du fluide puisque ces amas ne sont pas contruits à l'aide des vitesses des particules.

3.3.2 Energie interne

Nous allons montrer à présent comment les amas de Hill vérifient les critères de stabilité introduits à la section 1.4.1 du premier chapitre. Le critère de stabilité absolue n'est pas applicable en pratique, mais le signe de l'énergie interne des amas donne une condition nécessaire à la stabilité des amas. L'énergie interne U_{C_s} d'un amas C_s de taille s est égale à la somme de l'énergie cinétique interne $K_{C_s}^*$ et de l'énergie potentielle interne Ep_{C_s} .

Le cas des dimères est évident⁷ : $U_{C_2} \leq 0$. Les dimères sont effectivement construits pour vérifier exactement ce critère de stabilité.

Dans le cas $s > 2$, le critère de Hill ne donne une information que sur les couples de particules connectées par un lien, mais des couples de particules qui ne sont pas reliés directement interagissent et contribuent à l'énergie potentielle interne de l'amas. Sur la figure 3.7, la contribution des deux termes de l'énergie interne moyenne est donnée en fonction de la taille des amas au point $\rho = 0.5$ et $T = 1.6$. L'énergie cinétique des amas de petites tailles augmente plus rapidement que leur énergie potentielle ne diminue. Il en résulte un maximum de l'énergie interne autour de $s = 20$.

Les énergies internes moyennes des amas en fonction de leur taille sont reproduites sur la figure 3.8 pour différents points du diagramme de phase. A basse densité et basse température, l'énergie interne des amas par particule est une fonction décroissante et négative de la taille des amas (*cf* figure de droite). Lorsque la température et/ou la densité augmentent, $\langle U_{C_s} \rangle / s$ présente un maximum pour une taille d'amas autour de $s = 20$. Si la densité ou la température dépasse une certaine valeur, l'énergie interne des amas de taille intermédiaire devient positive. Ces amas sont donc instables ; c'est par exemple le cas pour $T > 2$ à la densité $\rho = 0.7$ (*cf* figure de gauche). L'ensemble des amas de Hill est donc susceptible d'exister qu'endessous d'une température limite qui diminue avec la densité. Par exemple, le long de la ligne de percolation, pour $\rho \leq 0.6$ ($T = 1.8$), U_{C_s} est négative pour toutes les tailles d'amas.

Nous avons vérifié par ailleurs que les amas géométriques et probabilistes ont une énergie interne moyenne qui est positive quelque soit leur taille ou le

⁷Les deux particules i et j qui constituent un dimère vérifient le critère de Hill : $\frac{1}{4}(\vec{v}_i - \vec{v}_j)^2 \leq -u(r_{ij})$. Les énergies cinétiques calculées dans le centre de masse sont égales et valent : $K_i^* = K_j^* = \frac{1}{8}(\vec{v}_i - \vec{v}_j)^2$. On en déduit le signe de l'énergie interne $U_{C_2} = K_i^* + K_j^* + u(r_{ij}) \leq 0$.

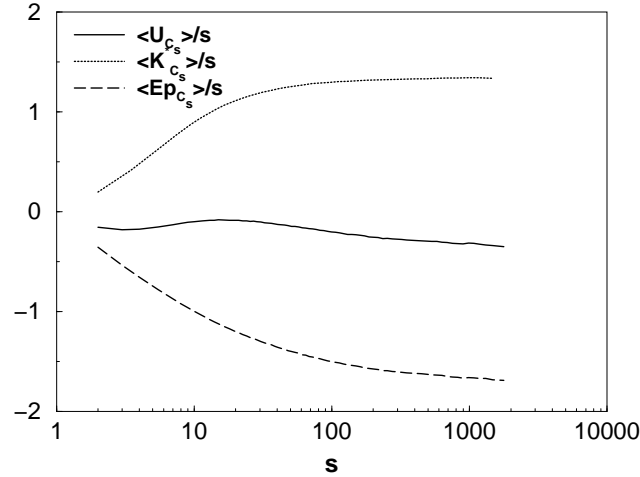


FIG. 3.7 – *Energie interne $\langle U_{C_s} \rangle / s$, énergie cinétique interne $\langle K_{C_s}^* \rangle / s$ et énergie potentielle interne $\langle Ep_{C_s} \rangle / s$ des amas en fonction de s en $\rho = 0.50$ et $T = 1.6$.*

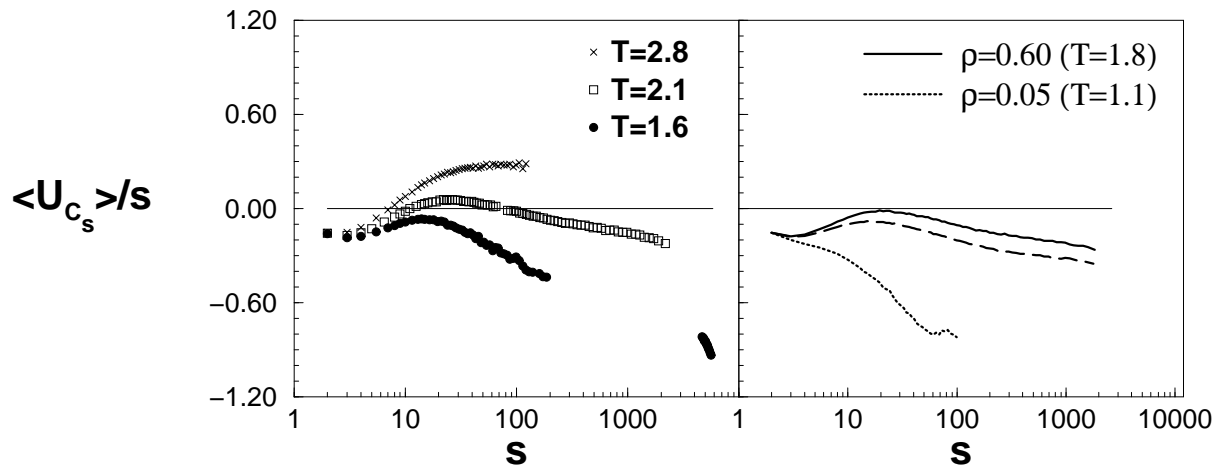


FIG. 3.8 – *Energie interne $\langle U_{C_s} \rangle / s$ en fonction de s . A gauche, à la densité $\rho = 0.7$ pour trois températures différentes; à droite, pour trois densités (et températures) différentes. Remarquons que les deux points aux densités $\rho = 0.50$ et $\rho = 0.60$ sont sur la ligne de percolation.*

point du diagramme de phase de la région supercritique que l'on considère.

3.3.3 Stabilité par émission de monomères

Nous avons vu que les amas de Hill étaient “plus froids” que le fluide et qu’à des températures suffisamment basses, leur énergie interne était négative,

mais cette condition n'implique pas la stabilité par émission de monomères. Une particule appartenant à un amas d'énergie interne négative peut en effet avoir suffisamment d'énergie pour quitter cet amas. Nous rappelons qu'un amas C_s de taille s est stable par émission de monomères si l'énergie de libération ϵ_i de toute particule $i \in C_s$ est négative. Soit :

$$\epsilon_i^{C_s} \equiv K_i^* + \sum_{j \in C_s \text{ et } j \neq i} u(r_{ij}) < 0$$

où K_i^* est l'énergie cinétique de la particule i calculée dans le centre de masse de l'amas C_s .

Voyons à présent dans quelle mesure les amas de Hill sont stables par émission de monomères. Par construction les dimères vérifient ce critère de stabilité⁸.

Les amas de tailles supérieures à 2 ne sont, eux, pas nécessairement stables par émission de monomères. Le pourcentage de particules du fluide dont l'énergie de libération ϵ_i est positive augmente avec la température et la densité du fluide passant de 0.9% en $\rho = 0.05$ et $T = 1.1$, à 9.5% en $\rho = 0.7$ et $T = 2.1$. Toutefois, une grande partie des particules sont des monomères (qui vérifient ce critère de stabilité par définition), il est donc plus pertinent d'exprimer ce pourcentage en fonction de la taille des amas.

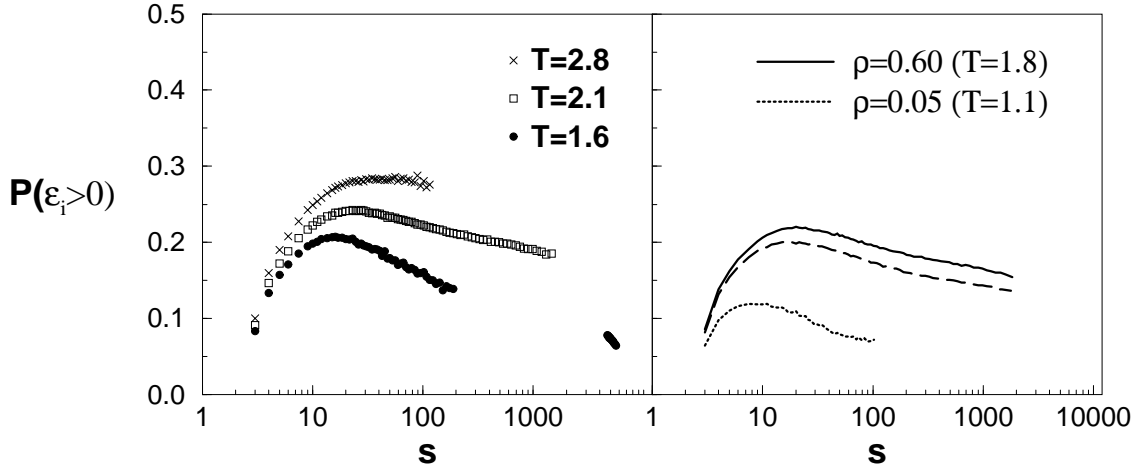


FIG. 3.9 – Pourcentage de particules dont l'énergie de libération est positive en fonction de la taille des amas pour les mêmes points du diagramme de phase que ceux de la fig. 3.8.

La forme des courbes donnant le pourcentage de particules dont l'énergie de libération est positive en fonction de la taille des amas (*cf* figure 3.9),

⁸En effet, pour toute particule i appartenant à un dimère : $\epsilon_i(s=2) = \frac{1}{8}(\vec{v}_i - \vec{v}_j)^2 + u(r_{ij}) < \frac{u(r_{ij})}{2} < 0$.

rappelle pour $s > 10$ celle de l'énergie interne par particule (*cf* figure 3.8). Ainsi, un amas qui a plus de 22% environ de particules dont la vitesse de libération est positive se réduit sous forme de ses constituants élémentaires. D'après la partie droite de la figure 3.9), les amas de taille $s \simeq 20$, qui sont les moins stables, émettent environ 2 particules à basse densité et basse température (le point à la densité $\rho = 0.05$) et 4 sur la ligne de percolation (les points aux densités $\rho = 0.5$ et 0.6).

En résumé, les amas de Hill, bien que construits lien par lien avec un critère de stabilité énergétique locale, vérifient les critères de stabilité globale à suffisamment basse température et notamment le long de la ligne de percolation pour des températures inférieures à 1.8 environ.

3.3.4 Bilan d'énergie le long de la ligne de percolation

Pour terminer cette partie consacrée aux propriétés énergétiques des amas de Hill, nous allons revenir sur la conservation de l'énergie, le long de la ligne de percolation, que nous avons évoquée au chapitre 2.

L'énergie totale E du système constitué d'une partition d'amas s'écrit⁹ :

$$E = \sum_C \frac{1}{2} m N_C V_C^2 + \sum_C U_C + \sum_{C, C'} V_{int}(C, C') \quad (3.2)$$

où \sum_C est une somme sur tous les amas du système, N_C , U_C et V_C sont respectivement le nombre de particules, l'énergie interne et la vitesse du centre de masse de l'amas C . L'énergie d'interaction entre deux amas C et C' est :

$$V_{int}(C, C') = \frac{1}{2} \sum_{i \in C} \sum_{j \in C'} u(r_{ij})$$

Sur la figure 3.10, les trois termes de l'équation (3.2) sont représentés en fonction de la température pour différents points de la ligne de percolation.

Le long de la ligne de percolation, l'énergie interne des amas varie très peu alors que l'énergie cinétique des centres de masse des amas compense l'énergie d'interaction entre amas. L'origine de cette invariance n'est pas comprise.

Dans le premier chapitre, nous avons présenté des définitions d'amas basées sur le formalisme du gaz parfait d'amas. Nous allons voir à présent quelle est l'importance de l'énergie d'interaction entre les amas de Hill. L'énergie potentielle totale E_p du système peut se décomposer en un terme d'énergie potentielle interne et un terme d'énergie d'interaction :

$$E_p = \sum_C \sum_{i < j \in C} u(r_{ij}) + \sum_{C, C'} V_{int}(C, C')$$

⁹Cette expression est valable quelque soit la définition des amas choisie.

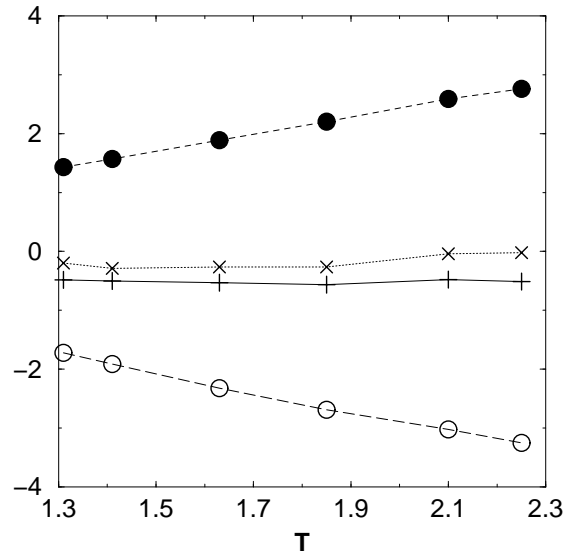


FIG. 3.10 – Energies (par particule) le long de la ligne de percolation en fonction de la température : énergie totale du système E/N (+), énergie interne des amas (×), énergie cinétique des centres de masse des amas (●) et énergie d'interaction entre amas (○).

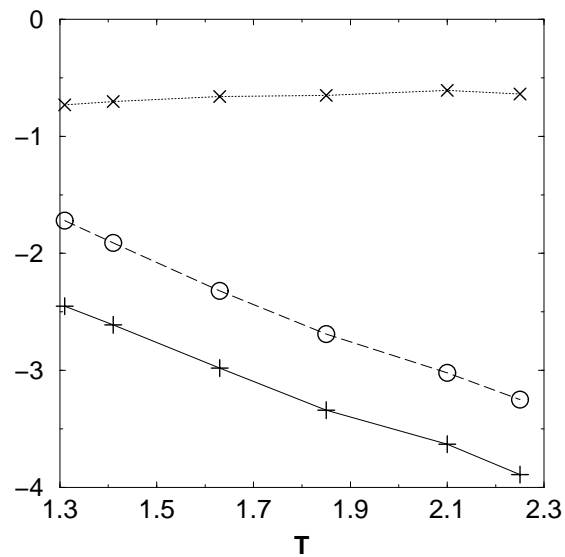


FIG. 3.11 – Energies potentielles (par particule) le long de la ligne de percolation en fonction de la température : l'énergie potentielle totale du système (+), l'énergie potentielle interne des amas (×), et l'énergie potentielle d'interaction entre amas (○).

Comme on le constate sur la figure 3.11, l'énergie potentielle interne est pratiquement conservée le long de la ligne de percolation. Ce résultat était

prévisible puisque l'étude du rayon de giration nous a montré que la structure des amas restait inchangée sur la ligne de percolation. La contribution des interactions à l'énergie potentielle totale varie de 70% à 80% lorsque la température passe de $T = 1.35$ ($\rho = 0.35$) à $T = 2.25$ ($\rho = 0.8$). Nous avons trouvé par ailleurs le même poids relatif des interactions sur la courbe de coexistence liquide-gaz de $\rho = 0.05$ à $\rho = 0.3$. Finalement, les figures 3.10 et 3.11 montrent que l'énergie d'interaction entre les amas est élevée par rapport aux autres énergies qui caractérisent le système. Même à faible densité ($\rho = 0.05$) les amas de Hill ne peuvent pas être considérés comme un gaz parfait d'amas.

Il nous semble intéressant de signaler que les distributions en taille des amas de Hill peuvent être ajustées par une fonction de s qui a la même forme que celle proposée par M.E. Fisher (*cf* chapitre 1). Il n'y a, par contre, aucune raison pour que l'énergie libre des amas soit liée à la distribution en taille par $-\beta F_s = \ln n_s - s \ln z$ comme c'est le cas dans le formalisme du gaz parfait d'amas.

3.4 Durée de vie des amas

D'après les résultats de la section 3.3, si chaque amas défini à un instant donné était isolé, on pourrait prévoir son évolution : des monomères dont l'énergie de libération est positive seraient émis mais les autres particules resteraient liées au cours du temps. La durée de vie des dimères de Hill serait même infinie. Toutefois les amas ne sont pas isolés et la partition des particules est modifiée en fonction du temps par les interactions importantes entre les amas. Dans un premier temps, nous présenterons une évaluation de la durée de vie des amas de Hill dans le fluide. C'est une information essentielle si l'on cherche à mettre en évidence expérimentalement ces structures. Une expérience numérique sera ensuite proposée afin d'étudier l'évolution des amas lorsqu'on les extrait du fluide pour les isoler dans le vide.

Afin de gagner du temps de calcul et de l'espace mémoire pour étudier les grandeurs physiques sur des temps suffisamment longs, le système considéré ici (en Dynamique Moléculaire) est constitué de $N = 1000$ particules. Les résultats sont présentés en fonction du temps exprimé en unité $t_0 = \sqrt{\frac{m\sigma^2}{48\epsilon}}$ qui dépend du fluide étudié (*cf* annexe F). Dans le cas de l'argon par exemple, $t_0 = 3.10^{-13} s$. L'origine des temps a été choisie une fois le système thermalisé.

Le but de cette étude étant davantage de donner des ordres de grandeurs que de se livrer à une étude exhaustive du fluide, nous avons concentré notre attention sur deux points du diagramme de phase, l'un à basse densité noté B et l'autre à haute densité noté H . La localisation de ces points dans le

diagramme de phase est donnée dans le tableau 3.1 et les distributions en taille des amas correspondantes sont représentées sur la figure 3.12. Le point H a été choisi sur la ligne de percolation à la densité $\rho = 0.5$, mais ce n'est pas essentiel dans ce qui suit ¹⁰.

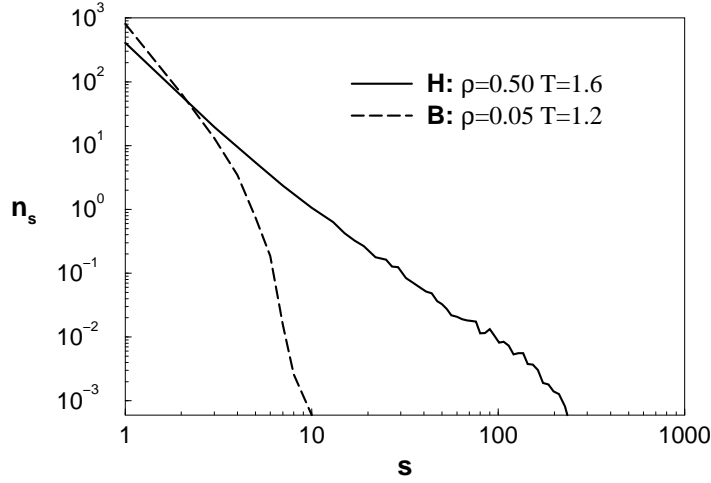


FIG. 3.12 – Distribution en taille des amas en B et en H pour un système de $N = 1000$ particules. La distribution en taille en loi de puissance indique que le point H appartient à la ligne de percolation.

	ρ	T	$D [\sigma^2/t_0]$	$\tau_0 [t_0]$
H	0.50	1.6	0.06	1
B	0.05	1.2	0.37	12

TAB. 3.1 – La densité, la température, le coefficient de diffusion D et le temps caractéristique τ_0 correspondant aux points B et H du diagramme de phase. Dans le diagramme de phase de la figure 2.2, le point H est confondu avec le point (a) et le point B est pratiquement sur l'axe $\rho = 0$ compte tenu de l'échelle de la densité sur cette figure.

Avant d'aborder la question de la durée de vie des amas, il convient de préciser le temps caractéristique du mouvement des particules en ces deux points du diagramme de phase.

¹⁰On remarque que la ligne de percolation passe par le même point du diagramme de phase dans le système de taille $N = 10648$ que dans celui de $N = 1000$ particules. Ce résultat suggère qu'en ce qui concerne la position de la ligne, la limite thermodynamique est atteinte.

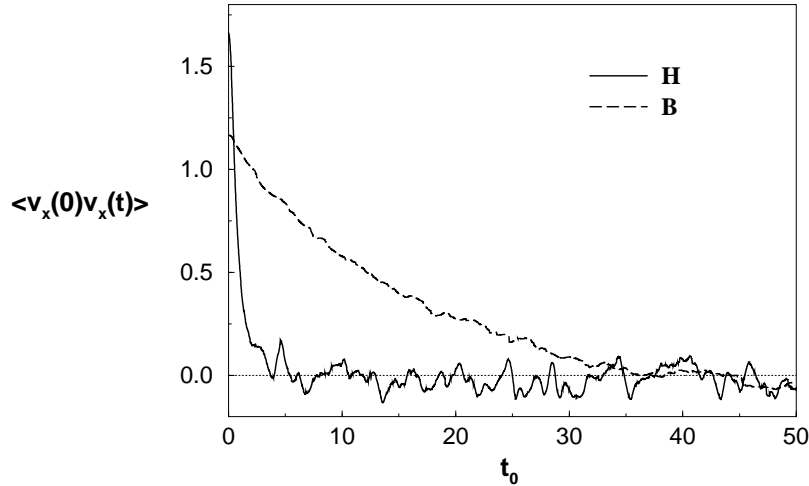


FIG. 3.13 – $\langle v_x(0)v_x(t) \rangle$ en fonction du temps (t_0) pour les deux points B et H du diagramme de phase.

La fonction d'autocorrélation des vitesses $\langle v_x(0)v_x(t) \rangle$, où la moyenne est effectuée sur toutes les particules du fluide à l'instant t , va nous permettre d'évaluer un temps caractéristique τ_0 du mouvement des particules. Pour les temps courts, cette fonction décroît exponentiellement avec une constante de temps que l'on peut identifier à τ_0 (cf figure 3.13), puis elle oscille autour de zéro. On trouve $\tau_0 = 12 \pm 1t_0$ en B et $\tau_0 = 1.0 \pm 0.1t_0$ en H. Dans le cas de l'argon, $\tau_0 = 3.6 \times 10^{-12}s$ en B et $\tau_0 = 3.0 \times 10^{-13}s$ en H.

Bien que ce qui suit ne soit pas essentiel à la suite de ce chapitre, nous proposons à présent une évaluation du coefficient de diffusion du fluide supercritique. Une méthode pour calculer le coefficient de diffusion consiste à déterminer la distance moyenne $\langle r^2(t) \rangle$ qui sépare la position d'une particule à l'instant t de sa position à $t = 0$. Comme on le constate sur la figure 3.14, $\langle r^2(t) \rangle$ présente une variation linéaire propre au mouvement brownien [85] :

$$\langle r^2(t) \rangle = 6Dt$$

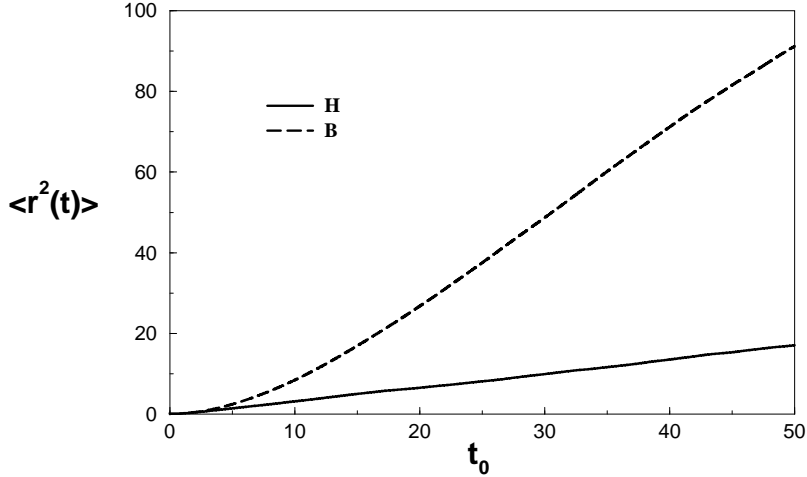


FIG. 3.14 – $\langle r^2(t) \rangle$ en fonction du temps (t_0) pour les deux points B et H du diagramme de phase.

D'après la figure 3.14, les valeurs des coefficients de diffusion sont $D \simeq 0.37$ en B et $D \simeq 0.06$ en H (en unité $\frac{\sigma^2}{t_0}$). Dans le cas de l'argon, ces valeurs deviennent $1.4 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{s}$ en B et $2.3 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{s}$ en H. L'ordre de grandeur de ces coefficients de diffusion est caractéristique des fluides supercritiques [86]. A titre de comparaison, D est de l'ordre de $10^{-1} \text{cm}^2/\text{s}$ dans un gaz à température ambiante et de $10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ dans un liquide.

3.4.1 Dans le fluide

Puisque les amas de Hill sont définis par un ensemble de liens entre particules, une première façon d'estimer la durée de vie des amas est d'étudier la fonction d'autocorrélation des liens :

$$P_l(t) = \langle n_l(0)n_l(t) \rangle / \langle n_l(0)n_l(0) \rangle$$

où $n_l(t) = 1$ si le lien l existe à l'instant t et 0 dans le cas contraire. La moyenne est calculée sur tous les liens entre particules à un instant donné. Cette fonction est donc la probabilité qu'un lien existe à $t = 0$ le soit à l'instant t .

D'après la figure 3.15, la probabilité $P_l(t)$ décroît exponentiellement pour les temps courts, quelque soit le point du diagramme de phase considéré. La mesure de la constante de temps correspondante τ_l permet d'évaluer la durée de vie moyenne des liens. De B en H, celle-ci varie d'un facteur 10 passant de $5.2t_0$ à $0.5t_0$. En ces deux points, on note que $\tau_l \simeq \tau_0/2$.

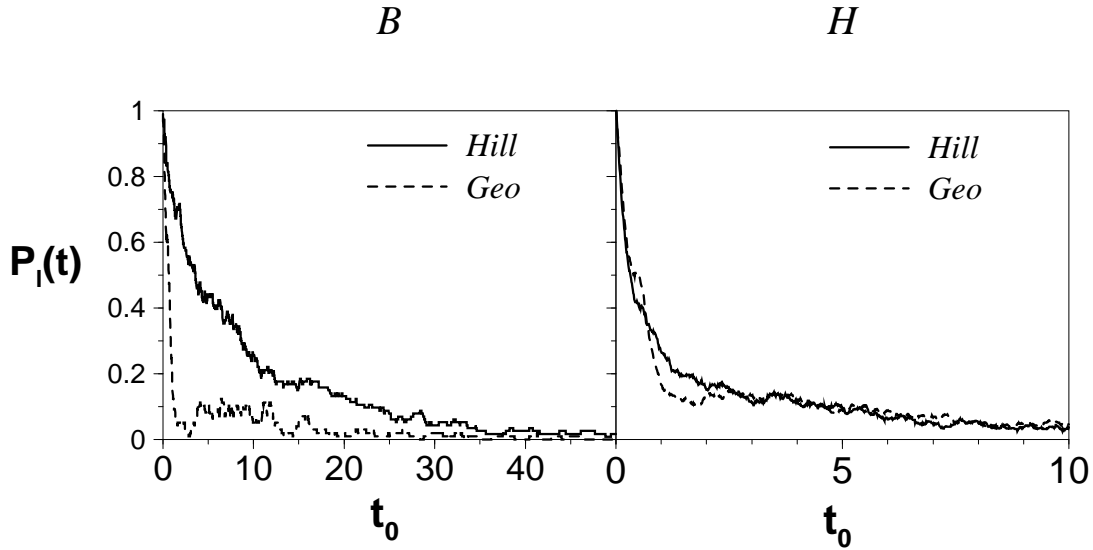


FIG. 3.15 – Probabilité qu'un lien présent à $t = 0$ le soit à l'instant t (en unité t_0) pour les amas de Hill (trait plein) et les amas géométriques (en tirets) aux points *B* (à gauche) et *H* (à droite). Les échelles de temps sont différentes dans les deux cas.

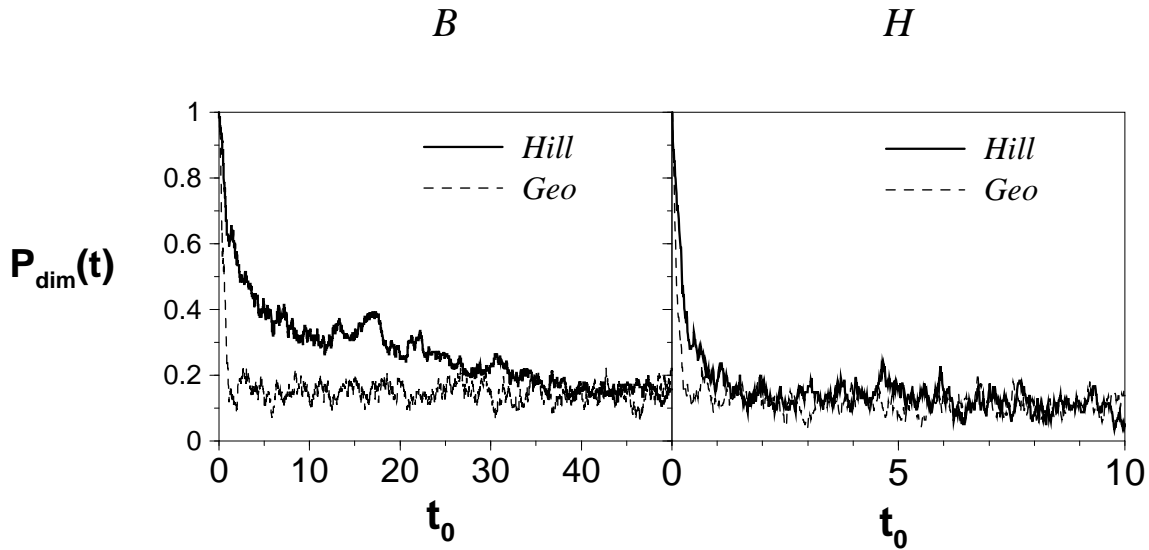


FIG. 3.16 – Probabilité qu'une particule reste dans un dimère en fonction du temps pour les amas de Hill (trait plein) et les amas géométriques (en tirets) aux points *B* (à gauche) et *H* (à droite). Les échelles de temps sont différentes dans les deux cas.

Afin d'estimer le rôle des corrélations des vitesses dans la définition des amas, nous avons également étudié la durée de vie des amas géométriques. En

chacun des points B et H , la distance de coupure b , en-dessous de laquelle deux particules sont liées, est choisie de façon à obtenir pratiquement la même distribution en taille que celle des amas de Hill. Rappelons que n_s est très sensible au choix de b à haute densité. Les distances de coupure choisies sont $b = 1.15$ en B et $b = 1.12$ en H . La durée de vie moyenne des liens géométriques passe de $0.8t_0$ à $0.5t_0$ de B en H . Cette faible dépendance en fonction de la densité ainsi que cet ordre de grandeur de la durée de vie des liens géométriques a déjà été signalé dans la référence [87]. On remarque qu'en H , la valeur de τ_l est la même pour les liens de Hill et les liens géométriques, ce qui suggère que le rôle des vitesses devient négligeable à haute densité en ce qui concerne la durée de vie des amas.

Les autres quantités, caractérisant les amas et dont nous avons étudiée l'évolution, varient quantitativement de la même façon que la probabilité $P_l(t)$ en fonction du temps. C'est, par exemple, le cas de la probabilité $P_{dim}(t)$ qu'une particule appartenant à un dimère à $t = 0$ appartienne encore à un dimère (mais pas nécessairement le même) à l'instant t (*cf* figure 3.16).

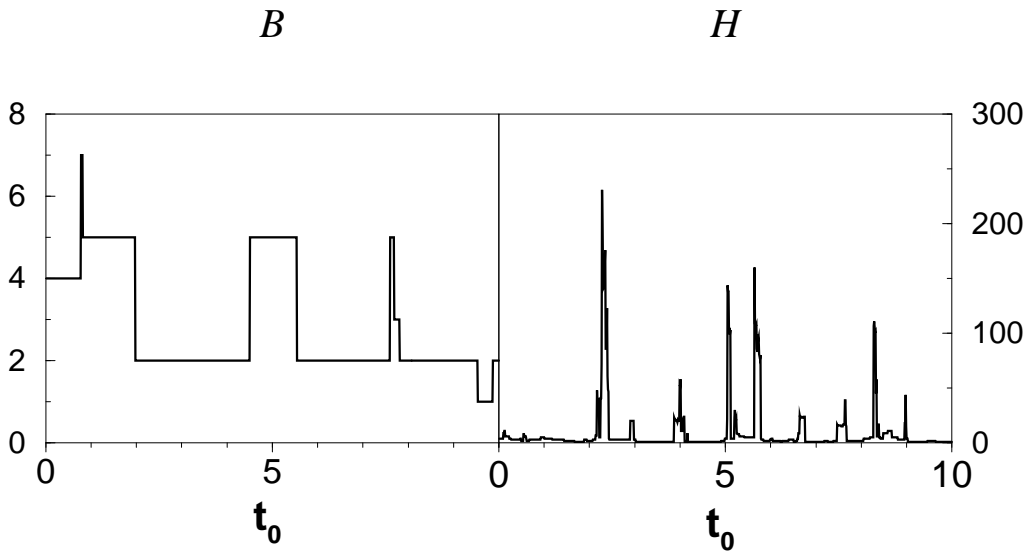


FIG. 3.17 – Taille de l'amas de Hill qui contient une particule donnée en fonction du temps au point B (à gauche) et H (à droite). Dans les deux cas, à $t = 0$ la particule appartient à un amas de taille 4. Contrairement aux échelles de taille, celles de temps sont les mêmes.

Pour illustrer l'évolution de la partition des amas, nous avons suivi en fonction du temps une particule donnée i du fluide et représenté sur la figure 3.17 la taille de l'amas de Hill qui la contient à l'instant t . Les changements de taille observés peuvent aussi bien être dus à un saut de la particule d'un amas

à un autre, qu'à une perte (ou un gain) de particules de l'amas qui contient i . Au point H , les pics signalent les brèves appartenances de la particule i à l'amas percolant.

3.4.2 Dans le vide

Dans le chapitre 4, nous discuterons des expériences visant à mettre en évidence les amas énergétiquement stables dans la phase supercritique. La principale difficulté est de trouver un moyen expérimental d'identifier les amas dans le fluide. Une façon de contourner ce problème est de laisser les amas sortir du récipient qui contient le fluide en perçant un trou suffisamment petit pour ne pas perturber l'équilibre thermodynamique. Pour le moment, nous proposons les résultats préliminaires d'une expérience numérique qui peut être considérée comme une idéalisation de cette expérience d'effusion (*cf* section 4.2).

Le système étudié par des calculs de Dynamique Moléculaire est constitué de $N = 1000$ particules confinées dans une boîte. Après avoir atteint l'équilibre thermodynamique, les amas, définis par le critère de Hill, sont prélevés dans le récipient et isolés les uns des autres. Chacun de ces ensembles de particules formant un amas à $t = 0$ évolue et éventuellement se fragmente en amas plus petits. Dans un premier temps, nous avons contrôlé que les dimères de Hill étaient bien stables ¹¹. En ce qui concerne les amas de tailles $s > 2$, des résultats préliminaires indiquent une évolution dans le vide en deux étapes : des monomères et éventuellement quelques dimères sont émis dans un premier temps, puis les particules restantes continuent à former un amas jusqu'à la fin de la simulation, soit sur une durée de $10^4 t_0$.

¹¹En revanche, les dimères définis par un critère de proximité dans la boîte se détruisent très rapidement après leur libération.

Chapitre 4

Mise en évidence expérimentale de la ligne de percolation des amas stables

4.1 Introduction

Les résultats présentés dans les chapitres précédents ont été obtenus dans le cadre d'un modèle réaliste de fluide simple. Le comportement de la distribution en taille au voisinage de la courbe de coexistence liquide-gaz et les propriétés énergétiques des amas stables suggèrent fortement que ces amas sont des objets physiques. Dans ce chapitre, nous allons discuter de la possibilité de mettre en évidence expérimentalement la principale prédiction de cette thèse, c'est-à-dire l'existence d'une ligne de percolation d'amas énergétiquement stables dans la phase supercritique. Comme au chapitre 2, nous distinguerons les cas selon la taille du système considéré : dans une première partie, nous nous intéresserons au cas des systèmes macroscopiques ; nous envisagerons dans une seconde partie le cas des petits systèmes constitués d'au plus quelques dizaines ou centaines de particules, comme les noyaux et les agrégats atomiques.

4.2 Expériences dans des systèmes macroscopiques

La première question qui vient à l'esprit est : pourquoi cette ligne critique, qui apparaît si clairement dans les simulations numériques, n'a-t-elle jamais été observée expérimentalement dans un système de taille macroscopique ?

Il y a plusieurs raisons. D'abord, il est très difficile de trouver une méthode expérimentale pour observer *directement* les amas stables dans un fluide à haute densité. On peut penser aux techniques de diffusion de la lumière, de rayons X ou de neutrons, mais ces expériences donnent une information sur les fluctuations de densité du fluide qui ne sont pas nécessairement liées à l'existence d'amas stables. En effet, pour mettre en évidence des amas stables, il faudrait obtenir une information sur l'espace des phases entier et pas seulement sur l'espace de configuration. De plus, le temps d'observation doit être inférieur à la durée de vie des amas. Ensuite, en l'absence de prédiction théorique de l'existence de la ligne de percolation et qui plus est de sa localisation précise, il y avait très peu de chances de la mettre en évidence par hasard. Il faut en effet se rappeler qu'à la limite thermodynamique les signaux d'un comportement critique (thermodynamique et géométrique) ne se produisent que sur des domaines de températures et de densités extrêmement réduits.

S'il est délicat d'observer *directement* les amas stables interagissant dans le fluide, il est néanmoins possible d'envisager des expériences qui tentent de les mettre en évidence *indirectement*. De nombreuses expériences ont été effectuées sur le comportement critique des fluides binaires (qui appartiennent à la classe d'universalité du modèle d'Ising à 3 dimensions) [88]. Les fluctuations de concentration dans un mélange d'acide isobutyrique et d'eau ont ainsi été observées au voisinage du point critique (*cf* figure 4.1). La dimension fractale d'amas définis à partir des fluctuations de densité a été déterminée et vaut $D_f = 2.8 \pm 0.1$ [89]. Mais la relation entre ces amas et les amas stables n'est pas claire.

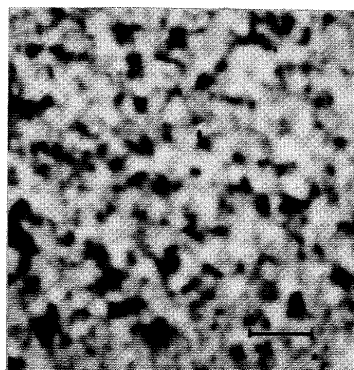


FIG. 4.1 – Photographie des fluctuations de concentration dans un fluide binaire d'acide isobutyrique et d'eau au voisinage du point critique ($T - T_c = 1\text{mK}$) [89].

La mobilité des ions H^+ dans le même mélange binaire a également été

étudiée récemment à l'aide de mesures combinées de pH et de conductivité [90]. La décroissance rapide de la mobilité des ions observée pour $T > T_c$ lorsque la concentration critique est atteinte, a été associée à l'apparition d'une ligne de percolation d'amas dynamiques. Cependant, la position de cette ligne dans le diagramme de phase, parallèle à l'axe des températures et passant par le point critique, suggère davantage la formation d'amas géométriques dont la distance de coupure est telle que la ligne passe par le point critique.

Effusion d'un fluide à travers un orifice microscopique

L'expérience qui nous semble la plus apte à mettre en évidence la ligne de percolation est basée sur l'effusion d'un fluide à travers un orifice microscopique [91]. Ce type d'expérience a été utilisé dès la fin du XIX^{ème} siècle pour mesurer la distribution des vitesses des particules d'un fluide à très basse densité contenu dans un récipient. Si le diamètre de l'orifice est petit par rapport au libre parcours moyen des amas et si l'épaisseur de la paroi est faible comparée à leurs tailles, alors des amas stables s'échappent "un à un".

Une première méthode consiste à mesurer la diminution de la pression dans le récipient, due à la perte de matière au cours de l'effusion, en fonction du temps. Considérons, pour simplifier le problème, un gaz parfait d'amas. Le nombre d'amas de taille s qui s'échappent du récipient de volume V par unité de temps à travers l'orifice de surface A est $\frac{A}{4}n_s\bar{v}_s$, où $\bar{v}_s = \sqrt{\frac{8kT}{\pi sm}}$ est la vitesse moyenne des amas de taille s et de masse sm et n_s la distribution en taille des amas. Nous avons montré que la pression P du fluide décroît en fonction du temps comme :

$$P(t) = kT \sum_{s=1}^{\infty} n_s e^{-\frac{A}{4V} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \frac{t}{\sqrt{s}}}$$

Selon que la distribution en taille dans la boîte est exponentiellement décroissante ou en loi de puissance, la courbe représentant la pression en fonction du temps sera différente.

Une seconde expérience, plus sophistiquée que la précédente, permet de mesurer la distribution en taille des amas connaissant les distributions des vitesses de leur centre de masse. A la sortie du récipient, la direction de la vitesse des amas est sélectionnée par un collimateur et les amas se déposent sur la paroi intérieure d'un cylindre percé de rayon R , en rotation à la vitesse ω (*cf* figure 4.2). Selon sa vitesse, un amas met plus ou moins de temps pour traverser le cylindre et atteint un point différent de la paroi repéré par l'angle θ .

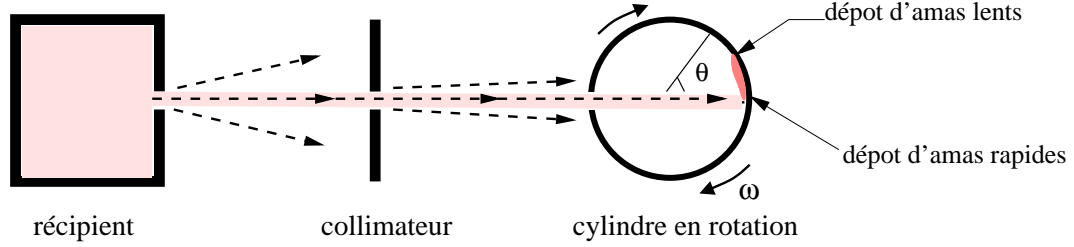


FIG. 4.2 – Montage schématique d'une expérience d'effusion.

En supposant que les vitesses des centres de masse des amas soient distribuées sur des gaussiennes caractérisées par la même température¹ T , le nombre d'amas $N(s, \theta)d\theta$ de taille s déposés par unité de temps sur la paroi du cylindre à un angle compris entre θ et $\theta + d\theta$ est donné par :

$$N(s, \theta)d\theta = Cn_s \left(\frac{s}{kT}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{\omega^4}{\theta^5} e^{-\frac{smR^2\omega^2}{kT\theta^2}} d\theta$$

où C est un coefficient qui ne dépend que de la géométrie du problème (et de la masse m des particules). Pour un angle θ donné, l'épaisseur I_θ du dépôt sur la paroi du cylindre est proportionnelle à la masse des amas déposés :

$$I_\theta d\theta \propto m \sum_{s=1}^{\infty} s N(s, \theta) d\theta = Cm \frac{\omega^4}{\theta^5} d\theta \sum_{s=1}^{\infty} \left(\frac{1}{kT}\right)^{\frac{3}{2}} s^{\frac{5}{2}} n_s e^{-\frac{smR^2\omega^2}{kT\theta^2}}$$

La distribution en taille se déduit de I_θ à l'aide d'une transformée de Laplace inverse. Cette expérience permettrait donc de localiser le passage de la ligne de percolation.

Des expériences d'effusion de fluides alcalins² à très basse densité ont montré la présence inattendue d'amas stables (dimères et trimères) [92], mais la région de la ligne de percolation n'a pas été explorée.

¹En réalité, pour les amas de petites tailles, les distributions des vitesses ne sont pas tout à fait gaussiennes et les températures $T^{cm}(s)$ associées au mouvement du centre de masse des amas varient avec leur taille, comme on l'a montré au chapitre 3. Néanmoins, le principe du calcul reste le même.

²Les fluides alcalins ne peuvent pas être modélisés par un potentiel à deux corps comme les fluides simples, à cause de la délocalisation des électrons de valence.

4.3 Expériences et simulations dans de petits systèmes

Une gouttelette microscopique de fluide peut se désintégrer en amas énergétiquement stables, sous l'effet d'un apport soudain d'énergie. C'est le cas, par exemple, du choc avec un projectile. Le scénario d'un tel processus est le suivant : après l'impact, la gouttelette est excitée (thermalisée ?) et subit une phase d'expansion. A une certaine densité, dite de "freezout", les amas cessent d'interagir par la force à courte portée et la distribution en taille ne varie pratiquement plus jusqu'à la fin du processus³. Ce type d'expérience est réalisée couramment à l'aide de collisions entre noyaux ou agrégats atomiques. Nous montrerons que la fragmentation de ces systèmes de petites tailles, que l'on peut modéliser par un fluide simple, offre un moyen *indirect* de mettre en évidence l'existence de la ligne de percolation. La question qui se pose naturellement est de savoir si les fragments que l'on observe dans les détecteurs à l'issue du processus de fragmentation pré-existent sous la forme d'amas stables interagissant au sein du fluide. Dans un premier temps, nous étudierons cette question à l'aide d'une simulation numérique de l'expansion d'une gouttelette de fluide. Nous présenterons ensuite une analyse d'expérience de fragmentation de noyaux d'or.

4.3.1 Simulation numérique de l'expansion d'une gouttelette

Le terme de gouttelette représente ici un petit ensemble de particules confinées dans un volume et ne doit pas être confondu avec la notion d'amas. En simulant, par des calculs de Dynamique Moléculaire, des collisions centrales d'agrégats de type Lennard-Jones, V.R. Pandharipande et al. [93]. ont montré (en étudiant les distributions des vitesses des fragments et leurs distributions en taille) qu'il était possible de décrire ces processus comme la fragmentation d'un unique système à l'équilibre, de masse égale à la masse totale des deux agrégats et d'énergie égale à celle calculée dans le centre de masse de la collision. Tout récemment, V.N. Kondratyev et al. [94] ont montré, également par des simulations numériques, que dans certaines conditions thermodynamiques, la distribution en taille des fragments issus de l'expansion d'une gouttelette de fluide simple était en loi de puissance. Dans ces travaux, les fragments sont définis comme des amas géométriques avec une distance de coupure choisie arbitrairement. Lorsque les fragments sont

³Dans le cas d'un système constitué de charges de même signe, les fragments sont, de plus, accélérés par la répulsion coulombienne.

suffisamment éloignés les uns des autres, à la fin de l'expansion, leurs tailles et leurs propriétés ne dépendent pas du choix de la définition des amas et on retrouve l'équivalence entre les amas géométriques et les amas stables observée à très faible densité. Ce n'est pas le cas au début de l'expansion où les propriétés des amas géométriques sont très sensibles au choix de la distance de coupure. Pour s'affranchir de cette ambiguïté et suivre l'évolution des amas depuis le début de l'expansion, il est plus pertinent de définir les amas avec un critère énergétique (critère de Hill).

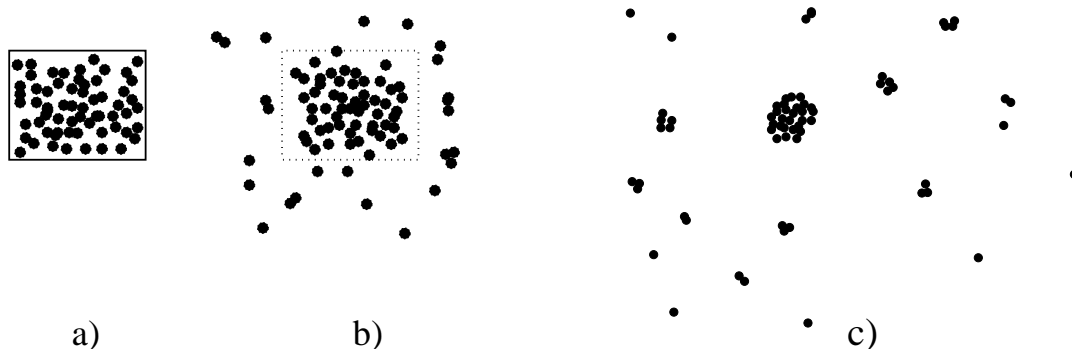


FIG. 4.3 – Représentation schématique (à 2d) de l'expansion d'une gouttelette de fluide : en a) les particules sont contenues dans la boîte et le système est thermalisé, en b) les parois de la boîte ont été enlevées et en c) les fragments sont isolés les uns des autres.

A l'aide de calculs de Dynamique Moléculaire, nous avons ainsi étudié l'expansion d'un système de $N = 216$ particules contenues initialement dans une boîte cubique aux parois parfaitement réfléchissantes. Une fois le système thermalisé, on enlève les parois et on laisse le système évoluer : l'énergie cinétique (potentielle) moyenne diminue (augmente) puis se stabilise autour d'une certaine valeur (*cf* figure 4.4).

A partir de ce moment, la distribution en taille des fragments, définis comme des amas de Hill, n'évolue pratiquement plus. La figure 4.5 (figure de gauche) représente les distributions en taille des amas de Hill calculées dans la boîte et celles des fragments à la fin de l'expansion. La différence entre ces deux distributions peut s'expliquer ainsi : juste après l'ouverture de la boîte, les monomères les plus rapides qui sont en surface s'échappent. L'augmentation (en valeur algébrique) de l'énergie potentielle moyenne du système implique alors une diminution de l'énergie cinétique moyenne et le reste du système se "refroidit" (détente de type Joule-Thomson). Ce changement des conditions thermodynamiques entraîne alors une réorganisation de la partition des particules en amas et la distribution en taille des fragments semble provenir d'un système à une densité et une température plus faibles que celles de la boîte à l'origine. Plus l'énergie du système est élevée, plus

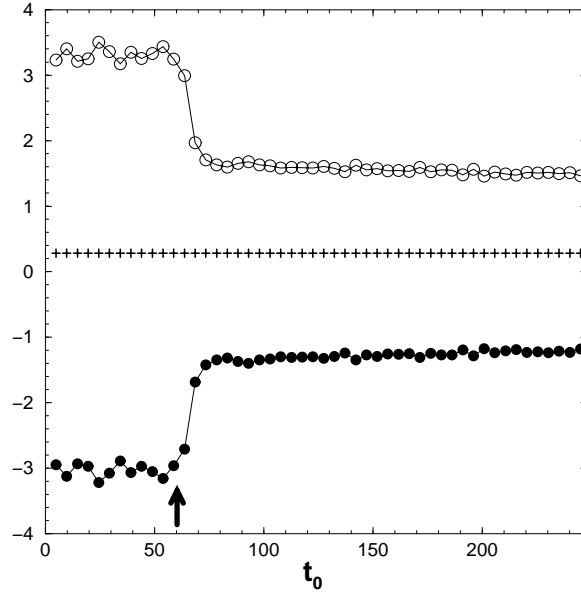


FIG. 4.4 – *Energies (par particule) au cours de l'expansion d'un système de $N = 216$ particules initialement à $\rho = 0.9$ et $T = 2.2$: énergie totale du système (+), énergie cinétique (O) et énergie potentielle (●). Le temps est donné en unité t_0 (cf annexe F). L'instant de l'ouverture de la boîte est indiqué par la flèche.*

l'expansion est rapide et les distributions en taille des amas de Hill, calculées dans la boîte, coïncident avec celles des fragments à la fin de l'expansion.

Comme le montre la figure 4.5 (figure de droite), il existe une température dans la boîte, supérieure à la température correspondant à la ligne de percolation, qui permet d'obtenir une distribution en taille des fragments en loi de puissance à la fin de l'expansion. D'autre part, les propriétés énergétiques des fragments présentent les mêmes comportements que ceux des amas de Hill dans la boîte (*cf* chapitre 3). En particulier, la température effective interne T^* des fragments tend vers une valeur limite, inférieure à celle des amas de Hill dans la boîte à cause du refroidissement du système. Ces résultats suggèrent que les amas de Hill se comportent comme les précurseurs des fragments obtenus à l'issue d'un processus de fragmentation.

4.3.2 Analyse d'une expérience de fragmentation de noyaux d'or

Nous proposons dans la suite de ce chapitre l'analyse d'une expérience de fragmentation de noyaux atomiques d'or. Dans un premier temps, voyons dans quelle mesure la matière nucléaire peut être modélisée par un fluide

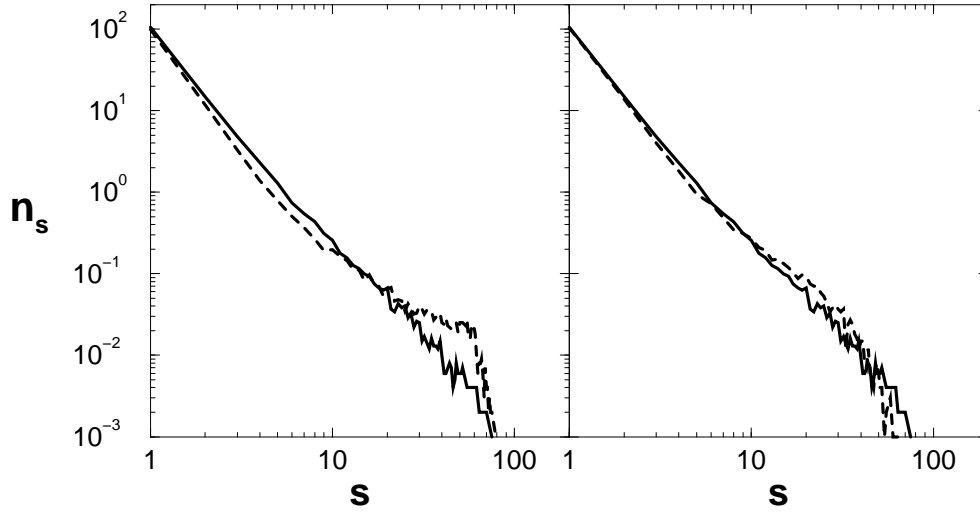


FIG. 4.5 – Distributions en taille des amas de Hill calculées dans la boîte en $\rho = 0.90$ et $T = 2.4$ (trait plein) et à la fin de l'expansion (traits pointillés) en partant d'un système équilibré de $N = 216$ particules à la même densité et à la même température (à gauche) et à $T = 2.7$ (à droite). La distribution en taille calculée dans la boîte (trait plein) est (quasiment) en loi de puissance avec un exposant $\tau \simeq 2.4$ (cf section 2.6).

simple.

La matière nucléaire est un système idéal, constitué d'un nombre infini de protons et neutrons qui interagissent uniquement par les forces nucléaires. En première approximation, un noyau atomique est un petit morceau de cette matière⁴. L'interaction nucléaire peut être modélisée par un potentiel à deux corps avec une attraction à courte portée et un cœur dur répulsif. Par ailleurs, les effets quantiques sont négligeables aux températures supérieures à la température critique. Une estimation des effets quantiques peut être obtenue en utilisant une interaction effective entre nucléons (force de Skyrme) dans une approche de type champ moyen [95]. Un développement de l'équation d'état à haute température donne :

$$P = \rho T \left(1 + \frac{\rho \lambda^3}{16\sqrt{2}} + \dots \right) + a\rho^2 + b\rho^3 \quad (4.1)$$

où les coefficients a et b ne dépendent que des paramètres de l'interaction effective. On remarque que l'équation d'état (4.1) ressemble à celle de Van der Waals. Le terme qui dépend de la longueur d'onde thermique λ est la correction quantique à la pression ρT d'un gaz parfait classique. Au voisinage

⁴Dans un noyau, l'énergie d'interaction coulombienne entre les protons représente en effet moins de 15% de l'énergie potentielle nucléaire.

du point critique, ce terme ($\simeq 0.12$) est petit. Aux températures supercritiques, les effets quantiques peuvent donc être négligés et la matière nucléaire se comporte comme un fluide simple classique.

Une question se pose alors [96] : est-ce que les phases et transitions présentes dans les fluides simples peuvent être observées dans un noyau atomique ? Depuis plus de vingt ans, les physiciens nucléaires recherchent un signal mettant en évidence les réminiscences d'une transition de phase dans un petit système comme le noyau. Et cette question reste aujourd'hui d'actualité. Une observation directe d'un tel signal est très difficile. D'abord parce qu'il est impossible de préparer de la matière nucléaire à l'équilibre, à une température et une densité données. La mesure même des quantités thermodynamiques dans un tel système peut être remise en question. Ensuite, parce que l'analyse d'une expérience de fragmentation d'un système de petite taille est particulièrement délicate à cause des effets de surface et de taille finie qui amoindrissent les signaux critiques (*cf* fin du chapitre 2). En laboratoire, un noyau est excité en y déposant de l'énergie par collision avec d'autres noyaux et seules les charges et vitesses des fragments issus de cette fragmentation peuvent être mesurées. Connaissant expérimentalement la distribution en taille des fragments, il serait donc très intéressant de pouvoir en déduire les propriétés thermodynamiques du noyau atomique⁵.

L'interprétation morphologique des transitions de phase d'un fluide simple, que nous proposons dans cette thèse, est donc particulièrement bien adaptée pour étudier ce problème de physique nucléaire. Nous avons montré dans le chapitre 2 que les distributions en taille des amas énergétiquement stables étaient de la même forme que celles obtenues à partir d'un processus de percolation sur réseau. Nous proposons donc, dans l'article qui suit (page 95 à page 100), l'analyse d'une expérience de fragmentation de noyaux d'or, à l'aide d'un simple modèle de percolation de liens sur réseau *sans paramètre libre* : en faisant varier le paramètre de contrôle, qui caractérise la violence de la collision, on constate que le système présente un comportement géométrique qui peut être interprété comme la traversée de la ligne de percolation.

Il peut sembler surprenant d'utiliser des noyaux atomiques comme exemple de systèmes se comportant comme un fluide simple. La raison principale est qu'il est plus facile expérimentalement de détecter des fragments chargés que des neutres. Les expériences de fragmentation en physique nucléaire permettent ainsi une analyse exclusive, événement par événement, ce qui n'est pas le cas dans d'autres domaines de la physique.

⁵Lorsque pour la première fois des distributions en taille des fragments en loi de puissance ont été mesurées, en 1982, le groupe de l'Université de Purdue [97] a eu l'idée d'appliquer la théorie de Fisher pour interpréter cette observation comme la signature du point critique thermodynamique.

Tout récemment, les premières expériences exclusives de fragmentation d'agrégats atomiques d'hydrogène ont néanmoins mis en évidence un comportement de type percolation dans ces systèmes a priori très différents d'un noyau atomique [98, 99]. Mais, dans ces travaux, la comparaison des données avec un système de percolation de taille largement supérieure à celle des agrégats (125 au lieu de 25) ne permet pas de conclure clairement.

D'après les résultats présentés dans le chapitre 2, l'observation d'une certaine distribution en taille correspond à une énergie donnée, mais ne permet pas de localiser l'état thermodynamique du système dans le diagramme de phase. Avec cette seule information, il n'est donc pas possible de déterminer le diagramme de phase du noyau et d'en déduire la localisation de la ligne de percolation. En particulier, l'observation d'une distribution en loi de puissance n'est pas nécessairement une manifestation du point critique thermodynamique.

Analyzing fragmentation of simple fluids with percolation theory

X. Campi^{1,a}, H. Krivine¹, N. Sator¹, and E. Plagnol²

¹ LPTMS^b, Université Paris-Sud, bâtiment 100, 91405 Orsay Cedex, France

² IPN, Université Paris-Sud, 91406 Orsay Cedex, France

Received 26 October 1999 and Received in final form 4 January 2000

Abstract. We show that the size distributions of fragments created by high energy nuclear collisions are remarkably well reproduced within the framework of a parameter free percolation model. We discuss two possible scenarios to explain this agreement and suggest that percolation could be an universal mechanism to explain the fragmentation of simple fluids. Experiments with atomic clusters would help to confirm this hypothesis.

PACS. 36.40.Ei Phase transitions in clusters – 36.40.Qv Stability and fragmentation of clusters – 25.70.Mn Projectile and target fragmentation

1 Introduction

Fragmentation phenomena concern a wide diversity of objects in nature, at many scales of distance and time. A natural question is to ask what is generic and what is specific in these phenomena. Most theoretical efforts made to understand fragmentation apply only to specific objects or, on the contrary, concern simple models with few links with reality [1]. Moreover, experimental data [2–5] are rather sparse and often the experimental conditions are ill defined. As a consequence, the question of the possible existence of universal fragmentation mechanisms remains an open problem [6].

The arguments in favour of the existence of universal mechanisms are of various orders. For instance, in aggregation phenomena, which can be considered as the opposite of fragmentation, it is possible to define universal classes [7,8] (diffusion limited aggregation, clustering of clusters...) in terms of the initial conditions (number of seeds) and the motion of the aggregating particles (ballistic, Brownian). The fractal structure (dimension) of the aggregation cluster is the fingerprint of these universal classes. In many fragmentation processes the experimental observation, over many orders of magnitude, of power law (scale invariant) fragment size distributions is another possible indication of universal classes. In this case, the value of the power law exponent would be the corresponding fingerprint [2,6].

Collision induced fragmentation of small fluid drops (atomic nuclei [9], atomic aggregates [10,11], liquid droplets [12]) is a field of experimental research particularly active because it offers the best possibilities of

complete identification of the fragmentation products. We present in this paper an analysis of the fragmentation of atomic nuclei in high energy collisions. We show that random percolation theory accounts for experimental data without any adjustable parameter and we discuss two possible explanations for this agreement, depending if one assumes or not that thermal equilibrium is reached before fragmentation occurs. It is then suggested that this *percolation type* fragmentation mechanism could be universal for simple fluids, *i.e.* fluids made of structureless particles interacting with short range potentials.

The main aim of this paper is to draw the attention of the atomic cluster community to the possible universality of fragmentation processes. In this respect, the availability of fragmentation data from atomic clusters made of noble atoms would help to test the validity of this hypothesis.

The structure of the paper is the following. In Section 2, a brief description of a fragmentation experiment with atomic nuclei precedes the analysis of data. Section 3 is devoted to the interpretation of the results. Some final remarks and conclusions are in Section 4.

2 Analysis of fragmentation data

A proper identification of this *percolation type* fragmentation mechanism demands a detailed examination of the data. In particular (see below), one needs an identification of the fragments event by event. To our knowledge, no such data is available for the fragmentation of atomic clusters¹. In order to illustrate with real data these processes

¹ With the exception of the data on the fragmentation of hydrogen clusters of Farizon *et al.* [11]. See the comment in Section 3.

^a e-mail: campi@ipno.in2p3.fr

^b UMR 8626, CNRS Université de Paris XI

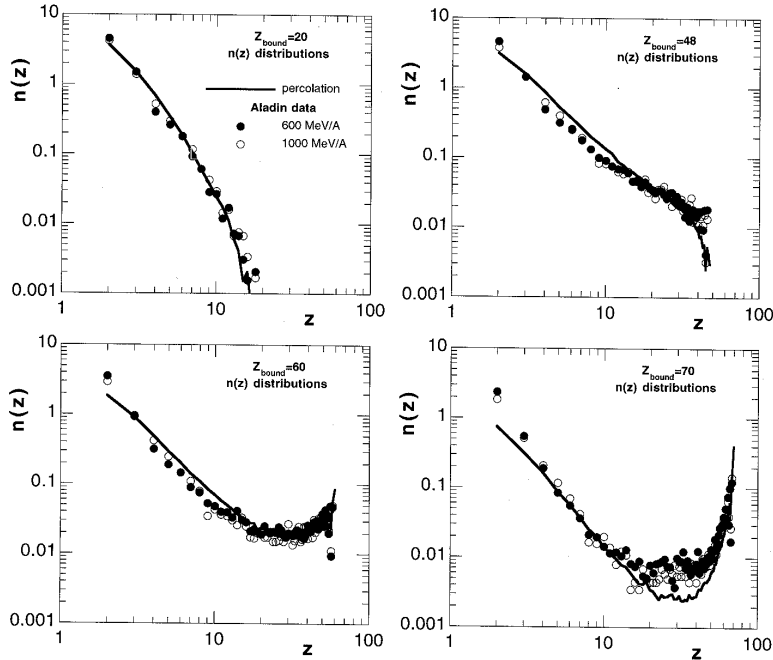


Fig. 1. Experimental fragment size distributions $n(z)$ at four values of the control parameter Z_{bound} (see text). The lines correspond to the percolation calculation. A log-log representation has been chosen to emphasize the power law behaviour at $Z_{\text{bound}} = 48$.

(the identification of this mechanism), we discuss the analysis of a fragmentation experiments performed with atomic nuclei.

2.1 The experiment

The experiment was performed by the *Aladin* collaboration at *Gesellschaft für Schwerionenschung* (G.S.I.), Darmstadt [13]. Beams of gold ions (Au, $Z = 79$) at 600 and 1000 MeV/nucleon incident energies were used to bombard targets made of thin copper foils. Data for more than 3×10^5 events were collected. At these high energies², the commonly admitted scenario of the collision is the following: the part of the projectile that does not geometrically overlap with the target at the point of closest approach is thought to decouple from the rest and form a sub-system called the *projectile spectator* (PS). The size of this system and its excitation energy E^* are therefore dependent on the impact parameter. The overlapping part of the system is completely vaporized and therefore does not contribute to the formation of fragments with nuclear charge (z) greater than one.

In the present experiment, the *Aladin* device detected with very high efficiency all spectator fragments (those resulting from the decay of the unstable PS) with nuclear charge $z > 1$. Neither hydrogen isotopes nor neutrons were detected, event by event, with any significant efficiency. The initial size of the spectator system (Z_{PS}) is not experimentally measured and can only be inferred from the

² High energies compared with the 8 MeV/nucleon binding energies or the 35 MeV/nucleon Fermi energies of nuclei.

comparison with a nuclear reaction model. Empirically, this size can be estimated, on average, from the following relation [14]:

$$\langle Z_{\text{PS}} \rangle = 25 + Z_{\text{bound}} - 0.004Z_{\text{bound}}^2 \quad (1)$$

where Z_{bound} is equal to the sum of all the charges of products with $z \geq 2$. In all the studies of these experiments, the parameter Z_{bound} is used as control parameter. Notice that Z_{bound} , which is closely related to the impact parameter, decreases when the violence of the collision increases.

2.2 Analysis of data

To analyze the *Aladin* data, the following very simple procedure has been used. For a given value of Z_{bound} , the size of the PS was deduced from equation (1) and percolation calculations on a lattice of corresponding size were performed by varying the bond breaking parameter (random-bond percolation). Only those events with the proper Z_{bound} were kept and the fragment size distribution of these compared to the corresponding experimental data. In this manner the comparison is parameter free. Notice that by fixing a value of Z_{bound} , the maximum value z_{max} of z is also constrained by this value.

Figure 1 shows, for Z_{bound} values of 20, 48, 60 and 70, the experimental fragment size distributions. One observes three different regimes of fragmentation. For large Z_{bound} , large impact parameter and low excitation energy, only a heavy residue and light particles are produced. This is the “evaporation” regime. For small Z_{bound} (most violent collisions) only small fragments are produced and

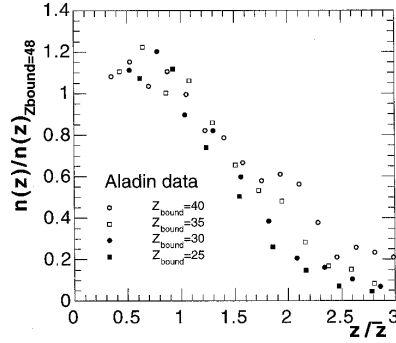


Fig. 2. Test of the scaling assumption (Eq. (2)), that requires that all the ratios $n(z)/n_c(z)$ follow the same curve.

no heavy residue is left. The distribution of this “vaporization” regime decreases exponentially. Remarkably, at Z_{bound} around 48 an intermediate regime exists, for which the distribution can be fitted by a power law $n(z) \sim z^{-2.2}$. The mean excitation energies *per particle* can be estimated for the fragmenting systems as a function of Z_{bound} [14]: they correspond to about $\langle E^* \rangle \simeq 14, 6, 3, 1$ MeV per particle for $Z_{\text{bound}} = 20, 48, 60, 70$ respectively.

The full lines in Figure 1 represent the corresponding distributions obtained from the percolation calculation. The calculation reproduces quantitatively, and over several orders of magnitude, the data in the three regimes³. We are naturally led to associate the experimental power law behaviour at $Z_{\text{bound}} \simeq 48$ to the percolation critical behaviour.

Close to the critical regime, percolation theory predicts typical scaling properties of the cluster size distributions [15]. The size distributions can be reduced to an universal function, $f(z/\bar{z})$, by the following formula:

$$n(z) = n_c(z) f\left(\frac{z}{\bar{z}}\right) \quad (2)$$

where $n_c(z)$ is the size distribution at the critical point, taken here as the size distribution observed for $Z_{\text{bound}} = 48$. The “characteristic size” \bar{z} is defined by:

$$\bar{z} = m_z / m_2 \quad (3)$$

with $m_k = \sum_{z \geq 2} z^k n'(z)$, where $n'(z)$ is the mean fragment size distribution obtained excluding by event, the largest fragment. One observes in Figure 2 that, within the scattering of the data, this rule is rather well satisfied, keeping in mind that this corresponds to the ratio of two quantities varying over more than three orders of magnitude. Similar study has been performed on Au + C data at 1 AGeV [16].

The size of the largest fragment plays in percolation theory the role of the order parameter. For an infinite

³ A close inspection of the data for $Z_{\text{bound}} = 70$ shows an excess of fragments produced around $z = 30$ due to the presence of fission events. This is understandably beyond the scope of percolation theory.

system, it is of infinite size in the percolating phase and finite in the non-percolating one. In a finite system, this transition is smooth, as illustrated in Figure 3. This figure on the left compares, again as a function of Z_{bound} , the experimental measured size of the heaviest fragment z_{max} to the one obtained from the percolation calculations. The figure on the right shows the fluctuations of z_{max} ,

$$\sigma_{z_{\text{max}}}^2 = \frac{\langle z_{\text{max}}^2 \rangle - \langle z_{\text{max}} \rangle^2}{\langle z_{\text{max}} \rangle} \quad (4)$$

As expected [17], these functions show a maximum around the “critical” value of Z_{bound} . In Figure 4, the full distributions of $P(z_{\text{max}})$ are shown and compared to the calculation. As recommended by the *Aladin* collaboration, data for $Z_{\text{bound}} > 70$ have not been considered for this analysis as they are contaminated by experimental triggering problems [18].

By any standard, the agreement observed in Figures 1 to 4, between the experiment and the calculations is very good. In the analysis presented here, as already stressed, no adjustable parameters are used.

3 Interpretation of the results

The choice of percolation theory to analyze the experimental results is motivated by the following reasoning. A fully microscopic description of nuclear fragmentation is, *a priori*, out of scope of theory. Atomic nuclei behave in their ground state as small drops of Fermi liquids composed by particles strongly interacting mainly with a two-body, short range force. This interaction is ill defined at short distances and the techniques used to solve this complicated many body problem are not fully under control. The description of collisions, using transport equations for example, is even more difficult. In view of the above remarks and with the stated goal of understanding the universal features of the data, we believe that a more fruitful point of view is to tackle the problem with the minimum number of assumptions.

The simplest hypothesis would be to assume the equiprobability of all partitions of the integer number $Z = 79$. This is equivalent to a “maximum entropy principle” [19,20]. However, the resulting $n(z)$ are always exponentially decaying functions, in contradiction with experiments.

A step further is to consider topological constraints, by considering fragments in a 3-dimensional space. Among the infinity of models one can imagine to make fragments, random-bond percolation seems a good candidate because despite its simplicity it retains the essential constraints. For example, the shape of the fragments is not assumed *a priori*. It turns out that, as shown in Section 2, it suffices to reproduce very well the experimental data. How does one understand this agreement? One can imagine at least two scenarios.

In the first scenario, one idealizes the nuclear fluid as an ensemble of particles connected by bonds. The bond between a pair of particles is active as long as the magnitude

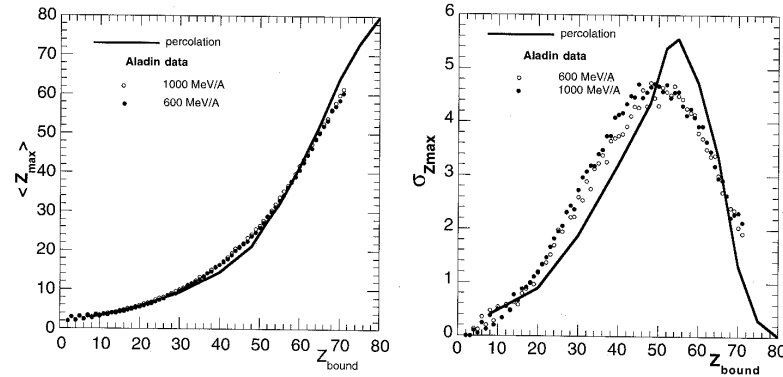


Fig. 3. Mean value of z_{\max} as function of Z_{bound} for percolation calculation and experimental data from reference [13] (left). Fluctuations of z_{\max} as function of Z_{bound} for percolation calculation and experimental data from reference [13] (right).

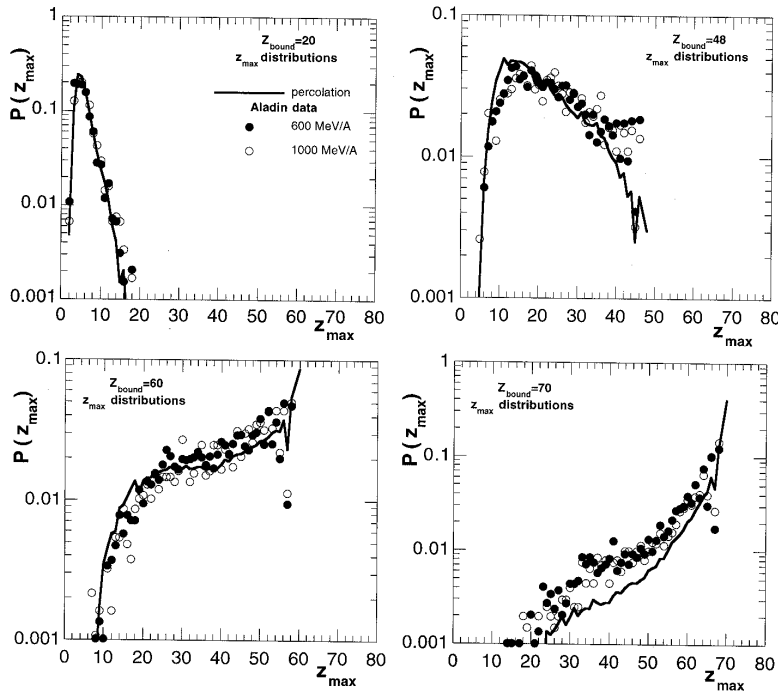


Fig. 4. The distribution $P(z_{\max})$ of the largest fragment at four values of Z_{bound} . The circles correspond to the data from reference [13] and the lines to the percolation calculation.

of their potential energy is greater than the relative kinetic energy. During the collision some of these bonds break because of the change in the position and/or the velocity of the particles. The simplest assumption is that bonds are broken randomly, which corresponds to the usual uncorrelated bond percolation model [15]. Particles connected by unbroken bonds form the fragments. These fragments separate rapidly, pushed away by the long range Coulomb force between protons.

In a second scenario, one assumes that after the collision phase, equilibrium thermodynamics applies: the system expands until a “freezout” density is reached, at which the fragments cease to interact by the strong nuclear attractive force and their size distribution is “frozen”.

Then, the Coulomb force accelerates the fragments, as before. In order to calculate its distribution, we have to define first what a “fragment” is. In the present context, it seems natural to call “fragment” a self-bound ensemble of particles [21,22]⁴. With these definitions, one finds in the $\rho - T$ diagram a percolation line (sometimes called the Kertész line [26]) that separates a percolating and a non-percolating phases. The line joins the thermodynamical critical point to the random bond percolation critical

⁴ Another possibility is to impose the stability by monomer evaporation only [23]. At the present level of accuracy, both definitions are operationally very similar. Definition [23] is equivalent to the ones proposed by Hill [24] and by Coniglio and Klein [25].

point. On it the fragment size distribution is a power law $n(z) \sim z^{-\tau}$, with $\tau \simeq 2.2$ (see Figs. 1 and 2 of Ref. [23]). In a small system like an atomic nucleus, rather than a sharp critical line, one finds a “critical zone” on which the $n(z)$ approaches this behaviour (see Fig. 4 of Ref. [27]). The agreement of these calculated $n(z)$ with the experimental ones shown in Figure 1 is also very good. Therefore, by inspection of the $n(z)$ alone, it is not possible to disentangle between these two scenarios. However, one could hope that extra information on, for example the fragment kinetic energies, could indicate if thermalization is present or not.

More generally, the main difficulty in analyzing nuclear fragmentation data is due to the very small size of the system, which fundamentally limits the extraction of the universal critical exponents. Indeed, a proper characterization of the physical process requires, apart from the τ exponent, the determination of the other critical exponents [15] associated with the moments m_k of the fragment size distribution. Such measurements are, in principle, possible for simple fluid systems (*i.e.* made of structureless particles subject to short range forces) of larger sizes such as atomic aggregates or macroscopic pieces of matter, such as liquid drops [12].

We consider as very plausible the possibility to observe this *percolation type* fragmentation in simple fluids. Indeed, the arguments that we have developed to explain the success of percolation theory should apply without restriction to any system of structureless particles interacting with a short range potential. In fact, attempts have been made to show experimentally this behaviour in the fragmentation of hydrogen aggregates [11]. In these experiments, the multiplicity of fragments m_0 is used as control parameter. As a function of m_0 the mass of the largest fragment and its fluctuation, evolve qualitatively as expected in percolation theory. However, in reference [11], the data are compared with a percolation system of improper size and no definite conclusions can be drawn.

Other experiments on the fragmentation of noble metals have been performed, for example the fragmentation of gold aggregates by high energy collisions with xenon ions [28] or the production of copper and silver clusters in sputtering sources [29]. In both cases one observes fragment size distributions of power law type (with odd-even and shell effects superposed on it) with a decay exponent compatible with the prediction of percolation theory. Unfortunately this is not conclusive because no selection was made on the different classes of fragmentation events.

On the theoretical side, we are performing large scale classical molecular dynamics simulations of a Lennard-Jones fluid, for both the sudden disassembly of an equilibrated system and for the collisions of drops. We clearly find in these calculations the fragment size distributions predicted by percolation theory [30].

In fact, a close examination of earlier calculations of the fragmentation of *equilibrated* Lennard-Jones droplets shows qualitatively this percolation type behavior. For example, Pandharipande and collaborators considered the fragmentation of equilibrated droplets [31,32] made of a

few tens to a few hundreds of particles. The parameters of the potential are adjusted to describe the interaction between argon atoms. One clearly sees in Figures 10-15 of reference [32] an evolution of the $n(s)$ of percolation type. The same behaviours are found in references [21,22,33]. Pandharipande *et al.* also considered the fragmentation of colliding droplets [32] and showed (by looking at the velocity distributions of the fragments and at their size distributions) that it is possible to describe this process as the fragmentation of a single equilibrated system of the same total mass and of excitation energy corresponding to the center of mass collision energy. The best equilibrated systems are obtained with the collision of two nearly equal mass droplets. It is also important to notice that the above mentioned fragment size distributions are the *asymptotic* ones, *i.e.* calculated once the fragments have evacuated their internal excitation energy by particle evaporation. These asymptotic fragments are cold, otherwise they would not be stable by particle evaporation.

These remarks are interesting, in view of the possible experimental observation of the percolation line in collisions between atomic clusters of noble atoms. For these clusters, at the high excitation energies considered here, the classical molecular dynamics with a Lennard-Jones potential is a reliable guide to define the optimal experimental conditions.

Some other calculations of the fragmentation of Lennard-Jones droplets seem to contradict our claim on the existence of a percolation line in the supercritical phase. The reasons of this apparent discrepancy are of various orders. (a) The calculations do not explore the correct points of the phase diagram, *i.e.* close enough to the Kertész line [34–36]. (b) The initial conditions are extremely out of equilibrium [37] and do not correspond to a realistic physical situation (see the above remark concerning the collision of argon droplets). (c) Clusters are simply defined as ensembles of particles close enough in space [36,37], without any energetic consideration. Serious errors are then introduced if the analysis of the cluster distribution is made at a too earlier stage during the expansion of the system. (d) Artificial boundary conditions are introduced, evolving with the expansion of the system and allowing for a partial re-equilibration [35,36].

4 Final remarks

Other experiments of nuclear fragmentation at high bombarding energies have been successfully interpreted with percolation theory [38–41]. However, at lower bombarding energies (30–50 MeV/nucleon) the agreement is less satisfactory [42,43]. The shape of the $n(z)$ evolves qualitatively as in Figure 1, but a closer examination shows a systematic over-production of intermediate size fragments. The origin of these discrepancies is still unclear. Different explanations can be considered:

- (a) the identification of the source of the fragments is more difficult at lower collisional energies where

the separation between the projectile, the target, or the fused system is not as clear as in the case of high energy collisions, leading thus to possible contaminations between these different sub-systems;

- (b) different fragmentation mechanisms could result from the smaller relative velocities between projectile and target, particularly in the case of fusion at small impact parameter, inducing possible compression effects.

These discrepancies, more generally, could just signal the fact that the assumption that fragmenting nuclei behave as “simple fluids” breaks down at these lower incident energies.

Nuclear fragmentation experiments are often analyzed with the so-called Statistical Multifragmentation Models [44,45]. In brief, these models deal with the equilibrium thermodynamics of ensembles of *spherical* drops of *nuclear matter* confined in a “freezout” volume. Drops interact with each other only by the long range Coulomb force and their internal partition function is taken from empirical mass formulas or from experiment. These models⁵ are successful in describing the above mentioned low bombarding energy experiments when fixing the size, the density and the excitation energy of the fragmenting source. For the high energy *Aladin* data similar analysis have been performed but with a larger set of input parameters [39].

The use of percolation theory concepts is however more comprehensive while much easier to handle. It provides an excellent agreement with the data without requiring any adjustable parameter.

We hope that the present results will encourage both theoretical and experimental studies of the fragmentation of simple fluids. The fragmentation by collisions of very large aggregates seems particularly promising, because it combines the experimental possibility to detect fragments together with a reduction of finite size and surface corrections effects. Systems that could be studied could range from hydrogen aggregates (as in [11]) to those of noble metals. In view of the analysis that we proposed, the data of *each* fragmentation event should be characterized by the size of the individual fragments and possibly by their individual kinetic energy. The total excitation energy of the system should range from the regime of evaporation of monomers to the regime of total vaporization. This is certainly a difficult but rewarding challenge.

We thank the *Aladin* collaboration at G.S.I. for allowing us to use their experimental data.

References

1. S. Redner, in *Statistical models for the fracture of disordered media*, edited by H.J. Herrmann, S. Roux (North-Holland, Amsterdam, 1990).
2. D.L. Turcotte, in *Fractals and chaos in geology and geophysics* (Cambridge University Press, 1993), and references therein.
3. *Fragmentation Phenomena*, edited by D. Beyssens *et al.* (World Scientific, Singapore, 1995).
4. T. Ishii, M. Matsushita, *J. Phys. Soc. Jap.* **61**, 3474 (1992).
5. L. Oddershede, P. Dimon, J. Bohr, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 3107 (1993).
6. F. Kun, H.J. Herrmann, *Phys. Rev. E* **59**, 2623 (1999).
7. H.J. Herrmann, *Phys. Rep.* **136**, 153 (1986).
8. R. Jullien, R. Botet, in *Aggregation and Fractal Aggregates* (World Scientific, Singapore, 1987).
9. L.G. Moretto, G.J. Wozniak, *Ann. Rev. Nucl. Part. Sci.* **43**, 379 (1993).
10. E.E.B. Campbell, T. Raz, R.D. Levine, *Chem. Phys. Lett.* **253**, 261 (1996).
11. B. Farizon *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 4108 (1998).
12. A. Menchaca-Rocha *et al.*, *J. Fluid Mech.* **346**, 291 (1997).
13. A. Schütteuf *et al.*, *Nucl. Phys. A* **607**, 457 (1996).
14. X. Campi, H. Krivine, E. Plagnol, *Phys. Rev. C* **50**, R2680 (1994).
15. D. Stauffer, A. Ahrony, *Introduction to percolation Theory* (Taylor and Francis Ed., London, 1994).
16. J.B. Elliot *et al.*, *Phys. Lett. B* **418**, 34 (1998).
17. D. Stauffer, *Z. Phys. B* **37**, 89 (1980).
18. W. Müller, private communication.
19. J. Aichelin, J. Hüfner, R. Ibarra, *Phys. Rev. C* **30**, 107 (1984).
20. R. Engelman, *Phil. Mag. B* **50**, 307 (1984).
21. C. Dorso, J. Randrup, *Phys. Lett. B* **301**, 328 (1993).
22. A. Puente, *Phys. Lett. A* **260**, 234 (1999).
23. X. Campi, H. Krivine, A. Puente, *Physica A* **262**, 328 (1999).
24. T.L. Hill, *J. Chem. Phys.* **23**, 617 (1953).
25. A. Coniglio, W. Klein, *J. Phys. A* **13**, 2775 (1980).
26. J. Kertész, *Physica A* **161**, 58 (1989).
27. X. Campi, H. Krivine, *Nucl. Phys. A* **620**, 46 (1997).
28. I. Katakuse, in *Microclusters*, edited by S. Sugano *et al.* (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1987), p. 10.
29. I. Katakuse *et al.*, *Int. J. Mass Spectr. Ion Proc.* **67**, 229 (1988).
30. X. Campi, H. Krivine, N. Sator, to be published.
31. A. Vicentini, G. Jacucci, V.R. Pandharipande, *Phys. Rev. C* **31**, 1783 (1985).
32. T.J. Schlagel, V.R. Pandharipande, *Phys. Rev. C* **36**, 162 (1986).
33. V. Latora, M. Belkacem, A. Bonasera, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1765 (1994).
34. J.A. Blink, W.G. Hoover, *Phys. Rev. A* **32**, 1027 (1985).
35. W.T. Ashurst, B.L. Holian, *Phys. Rev. E* **59**, 6742 (1998).
36. B.L. Holian, D.E. Grady, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1355 (1988).
37. E.S.C. Ching, Y.Y. Yiu, K.F. Lo, *Physica A* **265**, 119 (1999).
38. X. Campi, *J. Phys. A* **19**, L917 (1986); X. Campi, *Phys. Lett. B* **208**, 351 (1988).
39. P. Kreutz *et al.*, *Nucl. Phys. A* **556**, 672 (1993).
40. M.L. Gilkes *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 768 (1995).
41. W. Bauer, A. Botvina, *Phys. Rev. C* **55**, 546 (1997).
42. N. Marie *et al.*, *Phys. Lett. B* **391**, 15 (1997).
43. M. D’Agostino *et al.*, *Nucl. Phys. A* **650**, 329 (1999).
44. D.H.E. Gross, *Phys. Rep.* **279**, 119 (1997).
45. J.P. Bondorf *et al.*, *Phys. Rep.* **257**, 133 (1995).
46. D.H.E. Gross, P.A. Hervieux, *Z. Phys. D* **35**, 35 (1995).

⁵ These models have been also implemented to study the fragmentation of atomic clusters [46].

Résumé et perspectives

L'objet principal de cette thèse est la description morphologique de la phase supercritique d'un fluide simple en termes d'amas définis par un critère de stabilité énergétique. Dans ce but, nous avons étudié, à l'aide de simulations numériques de type Dynamique Moléculaire et Monte-Carlo, un système constitué de particules interagissant par un potentiel de Lennard-Jones. Ce modèle de fluide réaliste peut être considéré comme générique des fluides simples. Nos principaux résultats sont les suivants :

- Les amas engendrent une ligne critique de percolation caractérisée par les exposants de la percolation aléatoire à trois dimensions. Cette ligne, qui part (aux incertitudes numériques près) du point critique thermodynamique, sépare la région supercritique du diagramme de phase en deux régions : l'une à basse température et haute densité où il y a un amas percolant, l'autre à haute température et basse densité dans laquelle ne subsistent que des amas de petites tailles. Le long de la ligne de percolation, l'énergie totale du fluide est pratiquement constante.
- Au passage de la courbe de coexistence liquide-gaz, pour des densités inférieures à la densité critique, la distribution en taille des amas change brusquement de forme, signalant la formation d'un amas macroscopique dans la région biphasique. Cette manifestation géométrique de la condensation renforce l'idée que ces amas sont des objets physiques. Par ailleurs, la température effective des amas est inférieure à celle du fluide.
- Le cas des systèmes de petites tailles a été considéré afin de discuter des expériences de fragmentation de noyaux et agrégats atomiques. Bien que les comportements critiques soient atténués, les propriétés des amas -et notamment l'existence de la ligne de percolation- restent valables dans ces petits systèmes. Nous avons également montré que le long des lignes iso-énergétiques de la phase supercritique, la distribution en taille des amas était invariante, généralisant ainsi le cas particulier de la ligne de percolation.

- La simulation de l’expansion d’une gouttelette de fluide a montré que les amas définis initialement dans le milieu dense sont les précurseurs des fragments qui résultent du processus de fragmentation.

Certaines questions restent ouvertes. En particulier, nous ne comprenons pas la compensation subtile des termes d’énergie d’interaction et d’énergie cinétique des amas, compensation qui assure la constance de l’énergie le long de la ligne de percolation. Par ailleurs, il reste à étudier plus précisément le voisinage du point critique thermodynamique et à comprendre quel est le lien entre les amas et les fluctuations de densité. En dehors du point critique, les quantités thermodynamiques (à l’équilibre) varient continûment et de façon monotone en traversant la ligne de percolation. Il serait intéressant d’étudier le comportement des propriétés dynamiques, comme la viscosité du fluide qui pourrait augmenter brusquement lors de la formation de l’amas percolant.

Au-delà de leurs rôles opératoires pour décrire les transitions de phase liquide-gaz et la fragmentation de gouttelettes de fluide, les propriétés des amas nous conduisent naturellement à suggérer des expériences pour les mettre en évidence. Dans le chapitre 4, nous avons montré comment la fragmentation d’un noyau atomique pouvait être exploitée pour mettre en évidence la ligne de percolation. Une étape supplémentaire serait franchie si dans l’avenir, l’analyse d’expériences de fragmentation d’agrégats d’argon, ou d’un autre gaz noble, constitués de quelques milliers d’atomes, présentait le même comportement de type percolation. Les fluides binaires et les systèmes colloïdaux, qui font déjà l’objet de nombreuses expériences, pourraient eux aussi permettre de mettre en évidence les amas dans des systèmes macroscopiques. Un autre moyen d’observer les manifestations liées à la ligne de percolation serait de réaliser les expériences d’effusion que nous proposons.

Les amas que nous avons étudiés peuvent également apporter un éclairage nouveau à la compréhension théorique des propriétés de solubilité des fluides supercritiques. Un fluide supercritique est à la fois peu visqueux comme un gaz, facilitant ainsi la diffusion du soluté, et dense comme un liquide ce qui favorise sa dissolution. De plus, la compressibilité élevée, en particulier au voisinage du point critique, permet à l’aide de faibles variations de pression de couvrir une large gamme de densités et de sélectionner la solubilité du fluide supercritique en fonction du soluté que l’on souhaite extraire d’un mélange [86]. Grâce à ces propriétés, les fluides supercritiques sont de plus en plus utilisés dans l’industrie à la place des solvants organiques [100]. Pourtant, la compréhension de leurs propriétés physico-chimiques n’est que qualitative [101]. Les propriétés de solubilité pourraient être mieux comprises en interprétant ces processus par la formation d’amas de solvant autour de molécules de soluté [102].

Depuis les travaux fondateurs de J.E. Mayer en 1937, plusieurs définitions d'amas ont été proposées pour comprendre le comportement morphologique d'un fluide, notamment lorsqu'il subit une transition de phase liquide-gaz. Ces amas sont des outils performants pour déterminer les propriétés thermodynamiques d'un fluide mais ils n'ont pas d'interprétation physique évidente. Notre démarche a été différente. En partant d'une définition "raisonnable" d'amas physiques dans un milieu dense, nous avons à la fois retrouvé les manifestations morphologiques associées aux transitions de phase liquide-gaz et prédit l'existence d'une ligne de percolation dans la phase supercritique d'un fluide.

Annexe A

Percolation

Un modèle de percolation est constitué par un ensemble de sites et par une règle de connexion définissant des liens entre paires de sites [26]. Un site est occupé avec une probabilité q et vide sinon ; un lien entre deux sites est présent avec une probabilité p et coupé avec une probabilité $1 - p$. Selon que $p = 1$, $q = 1$ ou que p et q sont différents de 1, on parle respectivement de percolation de sites, de liens ou de sites-liens.

Un ensemble de sites occupés connectés entre eux par des liens forme un amas d'une certaine taille s . Pour une valeur donnée de p et q , il y a un nombre moyen d'amas de taille s donnée, n_s . Nous allons à présent décrire le cas particulier de la percolation de liens dans un réseau infini (la percolation de sites présente en effet le même comportement).

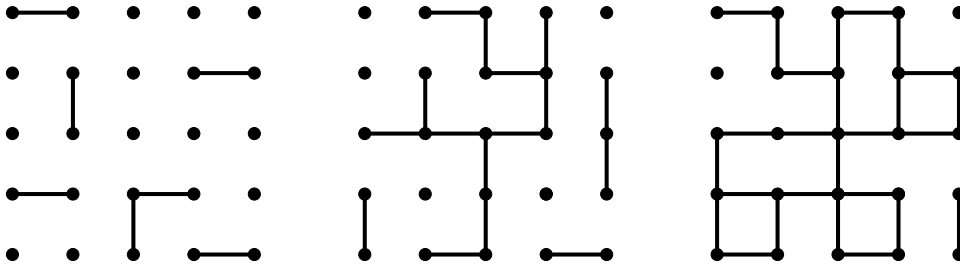


FIG. A.1 – Percolation de liens sur un réseau carré : $p < p_c$ (à gauche), $p = p_c$ (au milieu) et $p > p_c$ (à droite).

Lorsque p est proche de zéro, la plupart des sites sont isolés ou forment de petits amas. A l'inverse, si p est proche de 1, pratiquement tous les sites appartiennent au même amas appelé “amas percolant”. Dans les systèmes de taille infinie, il existe un seuil de percolation à une valeur critique de la probabilité p_c , telle que pour $p < p_c$ il n'y a pas d'amas percolant et pour $p > p_c$

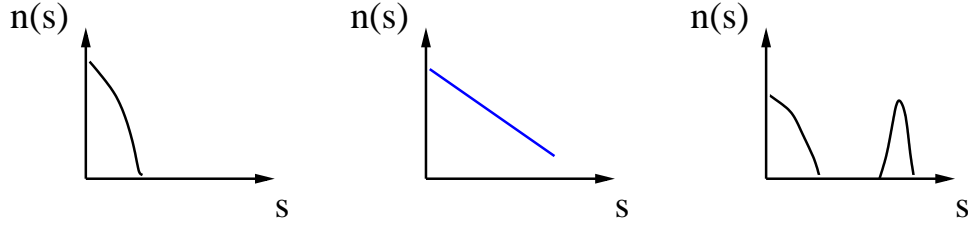


FIG. A.2 – Distributions en taille schématiques des amas en échelle log-log pour $p < p_c$ (à gauche), $p = p_c$ (au milieu) et $p > p_c$ (à droite).

il y a un amas percolant (infini). Le passage du seuil de percolation est accompagné d'un comportement critique des grandeurs géométriques associées à la distribution en taille des amas :

- La fraction moyenne de sites appartenant à l'amas le plus grand P_{max} , est le paramètre d'ordre de cette transition de phase géométrique et se comporte au voisinage du seuil de percolation comme :

$$P_{max} \sim (p - p_c)^\beta \quad \text{pour} \quad p \geq p_c$$

- La distribution en taille est en loi de puissance :

$$n_s(p) = s^{-\tau} f[(p - p_c)s^\sigma] \quad \text{pour} \quad s \rightarrow \infty$$

où f est une fonction d'échelle telle que $f(0) = 1$. Le moment d'ordre k de la distribution en taille n'_s , obtenue en ôtant la contribution de l'amas de plus grande taille, s'exprime comme :

$$m_k = \sum_s s^k n'_s \sim |p - p_c|^{(\tau-1-k)/\sigma}$$

En particulier, la taille moyenne des amas peut s'écrire :

$$\langle S \rangle \sim m_2 \sim |p - p_c|^{(\tau-3)/\sigma} \sim |p - p_c|^{-\gamma}$$

Les exposants critiques β , τ , σ et γ sont universels pour une dimension donnée de l'espace (cf tableau A.1).

La largeur au carré de la distribution en taille n'_s peut être définie par :

$$\sigma^2 = \frac{m_2}{m_0} - \left(\frac{m_1}{m_0}\right)^2$$

La taille moyenne des amas peut également être définie comme¹ :

$$\langle S^* \rangle = \frac{m_1}{m_0}$$

¹En effet, cette grandeur peut être définie comme la taille moyenne de l'amas qui contient un *site* occupé choisi aléatoirement, on obtient alors $\langle S \rangle = m_2/m_1$; ou bien comme la taille moyenne d'un *amas* choisi aléatoirement, on a alors $\langle S^* \rangle = m_1/m_0$ [26].

On a donc :

$$\frac{\sigma^2}{\langle S^* \rangle^2} = \gamma_2 - 1$$

où

$$\gamma_2 = \frac{m_2 m_0}{m_1^2}$$

Le rapport des moments γ_2 est une quantité sans dimension qui diverge au seuil de percolation comme m_2 [69].

Exposant	Percolation Champ moyen	Percolation $2d$	Percolation $3d$
β	1	0.139	0.41
γ	1	2.39	1.80
σ	0.5	0.39	0.45
τ	2.5	2.05	2.18

TAB. A.1 – Valeurs des exposants critiques de percolation [26].

Annexe B

Modèle de gaz sur réseau

Le modèle de gaz sur réseau est défini de la façon suivante : les A sites d'un réseau sont vides ou occupés par l'une des N particules. Les particules qui occupent des sites plus proches voisins interagissent avec une énergie $-\epsilon < 0$. L'hamiltonien est donné par :

$$H = \sum_{i=1}^A n_i \frac{p^2}{2m} - \epsilon \sum_{\langle i,j \rangle} n_i n_j$$

où n_i est le nombre d'occupation du site i qui vaut 0 si le site est vide et 1 s'il est occupé par une particule. La conservation de la masse implique :

$$N = \sum_{i=1}^A n_i$$

Cette conservation du nombre de particules est assurée en moyenne seulement en se plaçant dans l'ensemble Grand Canonique dans lequel le volume V (*ie* le nombre de sites), le potentiel chimique μ et la température T sont fixés.

• Correspondance avec le modèle d'Ising

C.N. Yang et T.D. Lee [6] ont démontré que la fonction de partition dans l'ensemble canonique du modèle d'Ising était proportionnelle à la grande fonction de partition du modèle de gaz sur réseau. L'hamiltonien du modèle d'Ising est :

$$H_I = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j + B \sum_{i=1}^A S_i$$

où $S_i = \pm 1$. Les spins up (par exemple) sont identifiés aux sites occupés, et les spins down aux vides. Plus précisément, on fait le changement de variable

suisant :

$$S_i = 2n_i - 1 \quad (\text{B.1})$$

On a donc en moyenne :

$$m = 2\rho - 1 \quad (\text{B.2})$$

où m est l'aimantation par site et ρ la densité. Ainsi, pour garder $\langle N \rangle$ constant, il faut garder $\langle m \rangle$ constant dans le modèle d'Ising à l'aide d'un champ magnétique B . La correspondance (à la limite thermodynamique) est finalement obtenue en écrivant :

$$\begin{aligned} J &= \frac{1}{4}\epsilon \\ B &= \frac{q\epsilon}{4} + \frac{\mu}{2} \end{aligned}$$

et

$$H = H_I - qJ\left(\frac{A}{2} + M\right) + BM$$

où q est la coordinance du réseau (*ie* le nombre de plus proches voisins) et $M = \sum_{i=1}^A S_i$ est l'aimantation.

Lorsque B tend vers zéro, le modèle d'Ising présente une transition de phase continue en $T = T_c$. En ce point, l'aimantation (spontanée) tend vers 0 comme $(T_c - T)^\beta$ (pour $T < T_c$). Au voisinage de ce même point, la susceptibilité magnétique, la chaleur spécifique et la longueur de corrélation divergent en $|T - T_c|^{-x}$, où x s'écrit respectivement γ_T , α_T et ν_T (*cf* tableau B.1).

Exposant	Champ moyen	Ising $2d$	Ising $3d$
β_T	0.5	0.125	0.325
γ_T	1	1.75	1.24
α_T	0	0	0.12
ν_T	0.5	1	0.64
δ_T	3	15	4.8

TAB. B.1 – Valeurs des exposants critiques du modèle d'Ising [103].

Dans le langage du modèle de gaz sur réseau ces propriétés du modèle d'Ising se traduisent à l'aide des relations (B.1) et (B.2) : la divergence de la susceptibilité magnétique est proportionnelle à la compressibilité isotherme et correspond à la divergence des fluctuations de densité :

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial B} = N \frac{\langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2}{T} = \frac{4N}{T} (\langle \rho^2 \rangle - \langle \rho \rangle^2)$$

Pour B égale 0, on a $\mu = \mu_c = -q\epsilon/2$. Pour cette valeur critique du potentiel chimique, la densité peut être faible ($m < 0$) ou élevée ($m > 0$) et ces deux états sont à la même énergie d'Ising mais pas à la même énergie de gaz sur réseau. En conséquence, pour $T < T_c$, il existe une chaleur latente et donc une transition de phase du premier ordre (qui n'existe pas dans le modèle d'Ising). La phase de basse densité ρ_g correspond au gaz et celle de haute densité ρ_l au liquide. Le paramètre d'ordre m du modèle d'Ising devient donc $\rho_l - \rho_g$ dans le cas du modèle de gaz sur réseau et s'annule au point critique.

Annexe C

Formalisme du gaz parfait d'amas

L'hypothèse du gaz parfait d'amas sert de base aux modèles de Frenkel et de Fisher. On considère un ensemble d'amas de toutes tailles sans interaction et dont on néglige les volumes propres. Les n_s amas indiscernables de taille s constituent une espèce de masse ms , de potentiel chimique μ_s et sont décrits par la fonction de partition $q_s(T, V)$. La condition d'équilibre chimique entre les amas de différentes tailles implique ¹ :

$$\mu_s = s\mu \quad \text{pour} \quad s = 1, 2, \dots, N \quad (\text{C.1})$$

La fugacité z_s d'un amas de taille s est donc donnée par :

$$z_s = e^{\beta\mu_s} = e^{\beta\mu s}$$

La fonction de partition du système pour une répartition $\vec{N} = \{n_1, n_2, \dots, n_N\}$ des particules en amas s'écrit :

$$Q_{\vec{N}}(T, V) = \prod_{s=1}^N \frac{1}{n_s!} q_s^{n_s} \quad (\text{C.2})$$

En tenant compte de la contrainte $\sum_{s=1}^N s n_s = N$ qui assure la conservation du nombre de particules, la grande fonction de partition $\Xi(z, T, V)$ s'écrit en fonction de la fugacité z :

$$\Xi(z, T, V) = \sum_{N \geq 0} \sum_{\vec{N}} \prod_s z_s^{n_s} Q_{\vec{N}}(T, V) = \sum_{N \geq 0} z^{\sum_{s=1}^N s n_s} \prod_{s=1}^N \frac{1}{n_s!} q_s^{n_s}$$

¹En effet, dans l'ensemble canonique à température et volume constant on a, $dF = \sum \mu_s dn_s$ et $\sum s n_s = N$ donc $\sum s dn_s = 0$. Et la minimisation de l'énergie libre par la méthode des multiplicateurs de Lagrange donne $\mu_s = s\mu_1$.

$$= \sum_{N \geq 0} \prod_{s=1}^N z^{s n_s} \prod_{s=1}^N \frac{1}{n_s!} q_s^{n_s} = \sum_{N \geq 0} \prod_{s=1}^N \frac{1}{n_s!} (z^s q_s)^{n_s}$$

Le produit sur les tailles peut être remplacé par une somme sur toutes les distributions en taille possibles et on obtient :

$$\begin{aligned} \Xi(z, T, V) &= \prod_{s=1}^{\infty} \sum_{n_s=0}^{\infty} \frac{(z^s q_s)^{n_s}}{n_s!} = \prod_{s=1}^{\infty} e^{q_s z^s} \\ &= e^{\sum_{s=1}^{\infty} q_s z^s} \end{aligned}$$

La grande fonction de partition $\Xi(z, T, V)$ permet de calculer le grand potentiel thermodynamique $\Omega = -kT \ln \Xi(z, T, V)$ où $\Omega = F - \mu N$. Comme $\Omega = -PV$ (cf § 24 de la référence [104]), on en déduit la pression et la densité à la limite thermodynamique :

$$\frac{P}{kT} \equiv \lim_{V \rightarrow \infty} \left(\frac{1}{V} \ln \Xi \right) = \lim_{V \rightarrow \infty} \left(\frac{1}{V} \sum_{s=1}^{\infty} q_s(T, V) z^s \right) \quad (\text{C.3})$$

$$\rho \equiv \lim_{V \rightarrow \infty} \left(\frac{z}{V} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial z} \right) = \lim_{V \rightarrow \infty} \left(\frac{1}{V} \sum_{s=1}^{\infty} s q_s(T, V) z^s \right) \quad (\text{C.4})$$

Pour un volume suffisamment grand, $\frac{q_s(T, V)}{V}$ devient indépendant de V . Dans le domaine de convergence des séries (C.3) et (C.4), on peut permuter la limite lorsque $V \rightarrow \infty$ et la somme sur s . Les expressions de la pression et de la densité sont donc :

$$\begin{aligned} \frac{P}{kT} &= \sum_{s=1}^{\infty} \frac{q_s(T, V)}{V} z^s \\ \rho &= \sum_{s=1}^{\infty} s \frac{q_s(T, V)}{V} z^s \end{aligned}$$

Il est pratique d'exprimer les grandeurs thermodynamiques en fonction de la série $\pi(T, z)$ [10] :

$$\begin{aligned} \pi(T, z) &= \sum_{s=1}^{\infty} \frac{q_s(T, V)}{V} z^s \\ \pi^{(n)}(T, z) &= \left(z \frac{\partial}{\partial z} \right)^{(n)} \pi(T, z) \end{aligned}$$

On en déduit les expressions de la pression, la densité, la compressibilité et la chaleur spécifique à volume constant :

$$\frac{P}{kT} = \pi(T, z)$$

$$\begin{aligned}
\rho &= \pi^{(1)}(T, z) \\
\chi_T &= \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial P} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial P} = \frac{1}{kT\rho^2} \pi^{(2)}(T, z) \\
C_v &= T \frac{\partial S}{\partial T_V} = -T \frac{\partial^2 \Omega}{\partial T^2_{V,\mu}} = kT^2 V \frac{\partial^2 \pi(T, z)}{\partial T^2_{V,\mu}}
\end{aligned}$$

Calculons à présent la distribution en taille des amas. Le nombre moyen d'amas de taille s se déduit de la grande fonction de partition par :

$$n_s = z_s \frac{\partial \ln \Xi}{\partial z_s}$$

D'après l'équation (C.1) on a :

$$n_s = q_s e^{\beta \mu_s} = q_s e^{\beta \mu s} = q_s z^s$$

Soit m_n le moment d'ordre n de la distribution en taille défini par :

$$m_n = \sum_{s=1}^{\infty} s^n n_s$$

Dans ce formalisme, les grandeurs thermodynamiques sont associées aux moments de la distribution en taille n_s . En effet,

$$\begin{aligned}
\pi(T, z)^{(n)} &= \frac{1}{V} \sum_{s=1}^{\infty} s^n q_s z^s \\
&= \frac{1}{V} \sum_{s=1}^{\infty} s^n n_s = \frac{m_n(T, z)}{V}
\end{aligned}$$

On a donc :

$$\frac{P}{kT} = \frac{m_0(T, z)}{V} \quad (\text{C.5})$$

$$\rho = \frac{m_1(T, z)}{V} = \frac{N}{V} \quad (\text{C.6})$$

$$\chi = \frac{m_2(T, z)}{kTV\rho^2} \quad (\text{C.7})$$

$$C_v = kT^2 \frac{\partial^2 m_0(T, z)}{\partial T^2_{V,\mu}}$$

On peut également montrer la relation suivante² :

$$P\chi = \frac{m_0 m_2}{m_1^2} = \gamma_2$$

Remarquons que cette dernière relation n'est valable que dans la phase non percolante car les moments m_n incluent la taille de l'amas le plus grand S_{max} .

²Dans le cas d'un gaz parfait de particules : il n'y a que des monomères donc $m_0 = m_1 = m_2 = N$ et $\chi = \frac{1}{P}$.

Annexe D

Formalisme et amas de Hill

Nous présentons dans cette annexe le formalisme introduit par T.L. Hill [59] en 1955. Cette méthode exacte et générale peut être appliquée à n'importe quelle définition d'amas et permet éventuellement de prendre en compte l'interaction entre les amas.

D.1 Formalisme

Dans l'ensemble grand canonique, la grande fonction de partition du fluide est donnée par :

$$\Xi(z, V, T) = \sum_{N \geq 0} e^{\beta \mu N} Q_N(T, V) = \sum_{N \geq 0} z^N Q_N(T, V) \quad (\text{D.1})$$

où μ est le potentiel chimique des particules, z la fugacité et $Q_N(T, V)$ la fonction de partition dans l'ensemble canonique (1.3).

L'auteur considère le fluide comme un ensemble d'amas à l'équilibre sans les définir explicitement dans un premier temps : on suppose simplement qu'ils existent. En affectant aux n_s amas de taille s un potentiel chimique μ_s et une fugacité $z_s = e^{\beta \mu_s}$, on peut réécrire la grande fonction de partition [9] :

$$\begin{aligned} \Xi(\{z_s\}, V, T) &= \sum_{N \geq 0} \sum_{\vec{N}} e^{\beta(\sum_{s=1}^N \mu_s n_s)} Q_{\vec{N}}(T, V) \\ &= \sum_{N \geq 0} \sum_{\vec{N}} \left(\prod_s z_s^{n_s} \right) Q_{\vec{N}}(T, V) \end{aligned} \quad (\text{D.2})$$

où $Q_{\vec{N}}(T, V)$ est la fonction de partition¹ associée à une distribution en taille d'amas $\vec{N} = \{n_1, n_2, \dots, n_N\}$ et $\sum_{\vec{N}}$ est une somme sur toutes les partitions

¹Dans le cas d'un gaz parfait d'amas on a vu que cette fonction de partition pouvait s'écrire comme le produit des fonctions de partition des amas (*cf* équation (C.2)).

de N telles que $\sum_{s=1}^N s.n_s = N$. La fonction de partition $Q_{\vec{N}}$, qui dépend de la définition d'amas choisie, est proportionnelle à la probabilité d'observer la distribution en taille \vec{N} .

Les amas étant à l'équilibre, on a $z_s = z_1^s$ pour $s = 1, 2, \dots, N$. Les expressions (D.1) et (D.2) de la grande fonction de partition se rapportant au même système, elles sont égales. On en déduit que $z = z_1$ et :

$$Q_N(T, V) = \sum_{\vec{N}} Q_{\vec{N}}(T, V) \quad (\text{D.3})$$

On recherche donc toutes les distributions en taille compatibles avec la conservation du nombre de particules. Par exemple, pour $N = 1, 2, 3$ et 4 :

$$\begin{aligned} Q_1 &= Q_{1000\dots} \\ Q_2 &= Q_{2000\dots} + Q_{0100\dots} \\ Q_3 &= Q_{3000\dots} + Q_{1100\dots} + Q_{0010\dots} \\ Q_4 &= Q_{4000\dots} + Q_{2100\dots} + Q_{0200\dots} + Q_{1010\dots} + Q_{0001\dots} \end{aligned}$$

où, par exemple, $Q_{2100\dots}$ est la fonction de partition de quatre particules réparties en deux monomères et un dimère. C'est la définition des amas qui doit donner la manière de diviser l'espace des phases selon toutes les distributions en taille possibles pour un nombre de particules donné. Par exemple dans le cas $N = 2$, une région correspond à $n_1 = 2$ et $n_2 = 0$ et l'autre à $n_1 = 0$ et $n_2 = 1$.

La distribution en taille des amas considérés se déduit de la fonction de partition (D.2) par :

$$n_s = z_s \frac{\partial \ln \Xi}{\partial z_s} \quad (\text{D.4})$$

Finalement, la distribution en taille peut s'écrire sous la forme d'un développement en série selon ρ dont les coefficients s'expriment à l'aide des fonctions $Q_{\vec{N}}$ [59]. Les expressions obtenues jusqu'à présent sont très générales et ne dépendent de la définition des amas choisie qu'à travers les expressions des fonctions $Q_{\vec{N}}$.

D.2 Amas de Hill

En utilisant le critère de Hill (*cf* équation (1.22)), nous allons calculer en détail Q_{20} et Q_{01} , les fonctions de partition respectives de deux monomères et d'un dimère, puis montrer comment T.L Hill a généralisé le calcul en

introduisant deux potentiels effectifs : l'un entre particules liées et l'autre entre particules non liées.

Exprimons la fonction de partition Q_2 de deux particules dans un volume V à la température $T = \frac{1}{k\beta}$:

$$Q_2 = \frac{1}{2h^6} \int e^{-\beta H} d\mathbf{r} d\mathbf{R} d\mathbf{p} d\mathbf{P} \quad (\text{D.5})$$

avec

$$H = \frac{\mathbf{P}^2}{4m} + \frac{\mathbf{p}^2}{m} + u(r)$$

où \mathbf{R} et \mathbf{P} sont respectivement la position et l'impulsion du centre de masse. Les quantités \mathbf{r} et \mathbf{p} caractérisent le mouvement relatif des deux particules. L'intégration sur \mathbf{P} , \mathbf{p} et \mathbf{R} est immédiate, soit :

$$Q_2 = \frac{V}{2\lambda^6} \int e^{-\beta u(r)} d\mathbf{r}$$

Comme le dimère n'existe que si le critère (1.22) est vérifié, le calcul de Q_{01} pour les particules liées se déduit de celui de Q_2 en réduisant l'espace d'intégration dans l'expression (D.5) à :

$$u(r) < 0 \quad \text{et} \quad \frac{\mathbf{p}^2}{m} < -u(r) \quad (\text{D.6})$$

Donc :

$$Q_{01} = \frac{V\sqrt{2}}{h^3\lambda^3} \int_{u(r)<0} e^{-\beta u(r)} d\mathbf{r} \int_{\frac{\mathbf{p}^2}{m} < -u(r)} e^{-\beta \frac{\mathbf{p}^2}{m}} d\mathbf{p}$$

Multiplions et divisons par :

$$\int e^{-\beta \frac{\mathbf{p}^2}{m}} d\mathbf{p}$$

il reste :

$$Q_{01} = \frac{V}{2\lambda^6} \int_{u(r)<0} e^{-\beta u(r)} 4\pi r^2 F(r, \beta) dr \quad (\text{D.7})$$

où

$$F(r, \beta) = \frac{\int_{u(r)<0} e^{-\beta \frac{\mathbf{p}^2}{m}} d\mathbf{p}}{\int e^{-\beta \frac{\mathbf{p}^2}{m}} d\mathbf{p}} = \frac{\Gamma[\frac{3}{2}, -\beta u(r)]}{\Gamma(\frac{3}{2})}$$

$\Gamma[n, x]$ est la fonction Γ incomplète définie par :

$$\Gamma[n, x] = \int_0^x e^{-t} t^{n-1} dt.$$

$F(r, \beta)$ est la probabilité pour que deux particules séparées par une distance r soient liées au sens du critère (D.6). La fonction de partition des deux monomères Q_{20} est calculée de la même façon à partir de l'intégrale (D.5) avec la restriction :

$$\begin{cases} u(r) > 0 \\ \text{ou} \\ u(r) < 0 \end{cases} \quad \text{et} \quad \frac{\mathbf{p}^2}{m} < -u(r)$$

La fonction Q_{20} s'écrit donc comme la somme d'un premier terme qui résulte d'une intégration sur toutes les valeurs possibles des impulsions et d'un second terme qui dépend de la fonction $F(r, \beta)$:

$$\begin{aligned} Q_{20} = & \frac{V}{2\lambda^6} \left\{ \int_{u(r)>0} e^{-\beta u(r)} 4\pi r^2 dr \right. \\ & \left. + \int_{u(r)<0} e^{-\beta u(r)} 4\pi r^2 [1 - F(r, \beta)] dr \right\} \end{aligned} \quad (\text{D.8})$$

Sous cette forme, les équations (D.7) et (D.8) ne sont pas pratiques à manipuler. Il est donc intéressant d'introduire des potentiels effectifs pour réécrire ces expressions.

– Soit u^\ddagger le potentiel effectif entre particules liées d'après (D.7) :

$$u^\ddagger(r) = \begin{cases} +\infty & u(r) > 0 \\ u(r) - kT \ln F(r, \beta) & u(r) \leq 0 \end{cases} \quad (\text{D.9})$$

– Soit u^* le potentiel effectif entre particules non liées d'après (D.8) :

$$u^*(r) = \begin{cases} u(r) & u(r) > 0 \\ u(r) - kT \ln [1 - F(r, \beta)] & u(r) \leq 0 \end{cases} \quad (\text{D.10})$$

En utilisant ces potentiels effectifs, on obtient finalement :

$$Q_{01} = \frac{V}{2\lambda^6} \int_V e^{-\beta u^\ddagger(r)} 4\pi r^2 dr \quad (\text{D.11})$$

$$Q_{20} = \frac{V}{2\lambda^6} \int_V e^{-\beta u^*(r)} 4\pi r^2 dr \quad (\text{D.12})$$

ce qui justifie le terme de potentiel effectif. D'après (D.9) et (D.10), on a :

$$e^{-\beta u(r)} = e^{-\beta u^\ddagger(r)} + e^{-\beta u^*(r)} \quad (\text{D.13})$$

Ceci permet de donner une méthode générale pour construire les amas et calculer les fonctions $Q_{\vec{N}}$: en remplaçant $e^{-\beta u(r_{ij})}$ pour chaque couple (i, j) de particules par la relation (D.13) dans la fonction de partition (1.3), on obtient la décomposition (D.3) et les expressions des $Q_{\vec{N}}$. Pour $N = 2$, on retrouve immédiatement Q_{01} (D.11) et Q_{20} (D.12) que l'on représente de façon diagrammatique par :

$$\begin{aligned} Q_{20} &= \textcircled{1} \cdots \textcircled{2} \\ Q_{01} &= \textcircled{1} \text{---} \textcircled{2} \end{aligned}$$

où un trait plein représente une interaction effective u^\dagger entre particules liées, et un trait en pointillés une interaction effective u^* entre particules non liées. Les amas sont donc représentés par des ensembles de particules liées par des traits pleins. Dans le cas de trois particules, on obtient :

$$\begin{aligned} Q_{300} &= \textcircled{1} \text{---} \textcircled{2} \text{---} \textcircled{3} \\ Q_{110} &= \textcircled{1} \text{---} \textcircled{2} \text{---} \textcircled{3} + \textcircled{1} \text{---} \textcircled{2} \text{---} \textcircled{3} + \textcircled{1} \text{---} \textcircled{2} \text{---} \textcircled{3} \\ Q_{001} &= \textcircled{1} \text{---} \textcircled{2} \text{---} \textcircled{3} + \textcircled{1} \text{---} \textcircled{2} \text{---} \textcircled{3} + \textcircled{1} \text{---} \textcircled{2} \text{---} \textcircled{3} + \textcircled{1} \text{---} \textcircled{2} \text{---} \textcircled{3} \end{aligned}$$

Avec par exemple :

$$Q_{110} = \frac{3}{3! \lambda^9} \int_V e^{-\beta(u_{12}^\dagger + u_{13}^* + u_{23}^*)} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3$$

où le facteur 3 au numérateur tient compte des trois possibilités pour placer le lien en trait plein.

Les potentiels effectifs dépendent explicitement de la fonction $F(r, \beta)$ que nous avons introduite dans le cas des amas de Hill pour rendre compte du critère (1.22), mais on peut tout à fait utiliser ce formalisme pour d'autres définitions d'amas en choisissant la fonction $F(r, \beta)$ correspondante [59, 70].

Annexe E

Percolation en gaz sur réseau

Le travail fondateur qui va établir un lien rigoureux entre transitions de phase thermodynamique et de type percolation est celui de P.W. Kasteleyn et C.M. Fortuin [43]. Le point de départ est un modèle de Potts à l'équilibre thermodynamique [44]. Ce modèle est une généralisation du modèle d'Ising : chaque site v du réseau possède x couleurs (au lieu de deux, spin up ou down seulement). Son hamiltonien s'écrit :

$$\beta H = - \sum_{l \in L} K_l (\sigma_l - 1),$$

où L est l'ensemble de liens $l = \{v, v'\}$ entre sites plus proches voisins ; $\sigma_l = 1$ si les sites terminaux du lien sont de même couleur ($\sigma_v = \sigma_{v'}$) et 0 sinon¹. Le résultat principal est que la fonction de partition thermodynamique Z de ce modèle peut s'exprimer comme la moyenne suivante : on effectue sur les N sites et L liens de ce réseau une percolation de liens avec la probabilité p_l qu'un lien l soit actif, où :

$$p_l = 1 - e^{-2K_l}$$

On calcule la multiplicité m_0 des amas de percolation ainsi obtenus, puis la moyenne statistique x^{m_0} . Elle est égale à la fonction de partition :

$$Z = \langle x^{m_0}; G \rangle$$

où G caractérise le réseau de percolation. Cette formule permet aussi bien une évaluation numérique de Z que, dans certains cas, un calcul théorique simple comme le montre l'exemple suivant.

Exemple : Modèle de Potts sur l'arbre de Bethe. Prenons $K_l = \beta J, \forall l$. Soit N le nombre de sites si R est le nombre de liens pour une réalisation donnée, on a

¹Nous avons repris ici les notations de Kasteleyn-Fortuin. Il ne faut pas confondre les spins de site σ_v qui ont x couleurs avec les spins de lien σ_l qui valent 0 ou 1.

clairement $m_0 = N - R$. On en déduit que :

$$Z = \langle x^{m_0} \rangle = \sum_{R=0}^{N-1} C_{N-1}^R q^R (1-q)^{N-R-1} x^{N-R},$$

donc :

$$Z = x[q + (1-q)x]^{N-1}.$$

À la limite thermodynamique on en tire l'énergie libre par site :

$$f = - \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{kT}{N} \log Z = -kT \log[1 + e^{-2\beta J}(x-1)].$$

En utilisant notamment des prolongements analytiques de ce résultat quand $q \rightarrow 1$ ou 0 , les auteurs ont décrit de façon unifiée un grand nombre de problèmes de physique statistique qui paraissaient différents (la percolation, le modèle de Potts, le réseau de résistance et la coloration de graphes).

Nous nous limiterons dans ce qui suit au cas du modèle d'Ising, $x = 2$. Considérons les ensembles formés de spins plus proches voisins de même couleur (amas d'Ising). En effectuant une percolation de liens avec la probabilité p_l sur ces amas on définit de nouveaux amas qu'on appellera les "amas de Kasteleyn-Fortuin" (KF). On montre alors que :

$$\chi = \beta \frac{m_2}{N}, \quad (\text{E.1})$$

où χ est la susceptibilité magnétique et m_2 la moyenne statistique du second moment de la distribution en tailles des amas de KF .

Dans le cadre du modèle de gaz sur réseau, les amas de Coniglio-Klein (CK) sont les amas de KF constitués de spins up. La relation (E.1) montre que la compressibilité du gaz est proportionnelle à la largeur de la distribution en tailles des amas de CK ; ce qui implique qu'au point critique thermodynamique, et à ce point seulement, leur largeur diverge.

- **Avec champ magnétique.**

L'hamiltonien peut s'écrire :

$$\beta H = - \sum_{l \in L} K_l (\sigma_l - 1) - \sum_{v=1}^N \beta H_v (\sigma_v - 1)$$

où N est le nombre de sites et H_v le champ magnétique au site v (dans la suite $H_v = H, \forall v$). Pour exprimer, comme précédemment, cet hamiltonien comme un hamiltonien associé à un graphe, on va ajouter un site fictif o occupé par un spin fictif ("ghost spin" ou spin "fantôme") $\sigma_o = 1$ dans le cas

$H > 0$. À l'ensemble L des liens $l = \{v, v'\}$ précédemment défini on ajoute l'ensemble L_0 des N liens $\{o, v\}$. Soit G^* le graphe défini par l'ensemble de liens $L^* = L \cup L_0$ et des $N + 1$ sites. Clairement :

$$\beta H(\sigma, \sigma_0 = 1, G^*) = - \sum_{l \in L^*} K_l (\sigma_l - 1)$$

avec $K_l = \beta J$ si $l \in L$ et $K_l = \beta H$ si $l \in L_0$. Dans le cas $H > 0$, la majorité des spins vaut $+1$, et, même si le champ est faible une fraction macroscopique ($1 - e^{-2\beta H} \simeq 2\beta H$) de spins up est reliée au spin "fantôme" (cf figure E.1). Si $H \neq 0$, il y a donc *toujours* un amas percolant [27, 105]. Ces amas s'appellent "amas de Swendsen-Wang" (SW). À la limite thermodynamique tout amas contenant le spin "fantôme" est infini et réciproquement ; cet amas est unique.

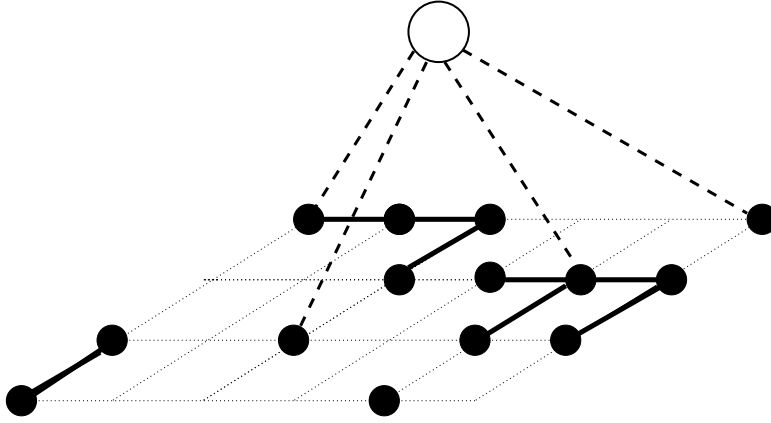


FIG. E.1 – Seuls les spins up sont représentés sur ce réseau plan. Les liens entre spins up sont actifs avec la probabilité $1 - e^{-2\beta J}$ (trait gras) et les liens entre les spins up et le spin "fantôme" sont actifs avec la probabilité $1 - e^{-2\beta H}$. On voit que des spins non connectés sur le réseau réel appartiennent au même amas par l'intermédiaire du spin "fantôme".

En conclusion, dans le diagramme $\{\rho - T\}$, à part la singularité au point critique thermodynamique où les amas de SW coïncident avec ceux de CK (puisque $H = 0$), il n'y a pas de passage d'une phase percolante à une phase non percolante pour les amas de SW. Ils remplissent donc les critères des gouttelettes de Fisher énumérés à la fin de la section 1.2.3.

La fonction de partition est encore donnée par :

$$Z = \langle 2^{m_0}; G^* \rangle,$$

où G^* est le réseau de $N + 1$ sites et $L + N$ liens, mais $m_0(R)$ est le nombre d'amas finis qui ne contiennent pas le spin "fantôme". En effet, les amas

liés au spin “fantôme” n’introduisent pas de facteur 2 dans la fonction de partition puisque leur spin vaut nécessairement +1.

Nous présentons pour clore cette annexe les relations entre les distributions en taille des amas de CK et SW [56]. D’une façon générale posons $n_s = n_{s+} + n_{s-}$, où n_{s+} et n_{s-} sont respectivement le nombre d’amas de spins up et de spins down de taille s . On se limite dans ce qui suit *aux amas ne contenant pas le spin “fantôme”*, ce qui est le cas de tous les amas de KF , de CK , des amas de SW de spins down et de la fraction $e^{-2\beta H s}$ des amas SW de spins up. En effet la probabilité qu’un spin up ne soit pas connecté au ghost spin est $e^{-2\beta H}$, et pour s spins elle est de $(e^{-2\beta H})^s$, puisqu’il s’agit de probabilités indépendantes de percolation. Par définition $n_s^{ck} = n_{s+}^{kf}$. Comme aucun spin down n’est connecté au spin “fantôme”, $n_s^{sw} = n_{s-}^{kf}$. Donc :

$$n_s^{sw} = n_{s-}^{kf} + n_{s+}^{kf} e^{-2\beta H s} \quad (\text{E.2})$$

Par ailleurs le poids de Boltzmann implique que :

$$\frac{n_{s+}^{kf}}{n_{s-}^{kf}} = e^{2\beta H s} \quad (\text{E.3})$$

Des équations (E.2) et (E.3) on déduit que :

$$n_s^{sw} = 2n_{s-}^{kf}$$

et que :

$$n_s^{sw} = 2n_s^{ck} e^{-2\beta H s}$$

Ainsi, même si $nck_s \sim s^{-\tau}$ avec $\tau < 3$ la largeur de n_s^{sw} sera toujours finie (si $H > 0$).

La table suivante résume les différentes définitions d’amas.

amas de	Définition
Ising	Sites plus proches voisins de même couleur
KF	Sites d’Ising liés par $p = 1 - \exp(-2\beta J)$
CK	Sites de KF de couleur σ_0
SW	Sites de CK + sites liés par $q = 1 - \exp(-2\beta H)$

TAB. E.1 – *Définition des amas dans le cas du modèle de Ising avec champ magnétique. La couleur σ_0 est celle du spin “fantôme”.*

Dans le contexte du gaz sur réseau, nous avons donné une interprétation physique des amas de Coniglio-Klein, interprétation qui se maintient pour toute valeur de H , ou encore du potentiel chimique ou de la densité moyenne. Nous n’en voyons aucune pour les amas de Swendsen-Wang.

Annexe F

Paramètres des simulations numériques

F.1 Algorithme de Monte-Carlo

Pour un nombre de particules N , une densité ρ et une température T donnés, un programme de Monte-Carlo Canonique (algorithme de Metropolis) permet de déterminer les positions et l'énergie potentielle du système [106].

Nous avons utilisé cette méthode pour calculer les distributions en taille des amas d'un système à l'équilibre de $N = 11664$ particules contenues dans une boîte cubique avec des conditions périodiques (*cf* chapitre 2). Le potentiel utilisé dans cette simulation est un potentiel de Lennard-Jones coupé en $r_c = 3\sigma$. Le déplacement maximal autorisé d'une particule à chaque itération est fixé pour obtenir un taux d'acceptation entre 40% et 70%. L'équilibre thermodynamique du fluide est supposé atteint lorsque l'énergie potentielle moyenne du système se stabilise. Le nombre d'itérations nécessaires pour thermaliser le système dépend évidemment du point du diagramme de phase que l'on considère. Au-dessus de la courbe de coexistence¹, quelques milliers d'itérations suffisent pour observer une variation relative de l'énergie potentielle inférieure à 1%. Les grandeurs moyennes sont alors calculées sur 1000 itérations. Le temps mis pour effectuer une itération est de l'ordre de 10 secondes sur un PC équipé d'un processeur pentium III de 450 MHz, ce qui représente environ 12 heures de calcul pour obtenir les propriétés du système en un point du diagramme de phase.

¹Il est par contre très délicat d'étudier la région sous la courbe de coexistence et le point critique thermodynamique où l'on est confronté au phénomène de ralentissement critique.

F.2 Dynamique Moléculaire

Nous avons utilisé un programme de Dynamique Moléculaire Microcanonique (nombre de particules N , densité ρ et énergie E donnés) pour étudier les propriétés énergétiques des amas dans le fluide à l'équilibre thermodynamique constitué de $N = 10648$ particules (*cf* chapitre 3) et pour déterminer le diagramme de phase d'un système de $N = 125$ particules (*cf* section 2.6). L'algorithme de Dynamique Moléculaire a l'avantage de fournir les vitesses des particules à chaque itération. Cette méthode a donc permis d'étudier les propriétés dynamiques des amas avec un système de $N = 1000$ particules (*cf* section 3.4) et l'expansion d'une gouttelette de $N = 216$ particules (*cf* section 4.3.1).

Notre programme de Dynamique Moléculaire est basé sur un algorithme de Verlet [107]. On considère un ensemble de N particules, confinées dans une boîte cubique, interagissant par un potentiel de Lennard-Jones coupé à une distance $r_c = 3\sigma$ et translaté de façon à annuler continûment le potentiel en $r = r_c$:

$$u(r) = \begin{cases} 4\epsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6\right] - 4\epsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r_c}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_c}\right)^6\right] & \text{si } r \leq r_c \\ 0 & \text{si } r > r_c \end{cases}$$

Les particules subissent sur les parois de la boîte des collisions élastiques qui assurent la conservation de l'énergie et de l'impulsion du système. L'énergie du système est fixée en choisissant la distance moyenne entre les particules placées initialement aux nœuds d'un réseau cubique à une composante aléatoire près. Les vitesses initiales des particules sont nulles. Ensuite, les équations du mouvement sont intégrées par itération avec un pas de temps $\delta t = ht_0$, où $t_0 = \sqrt{\frac{m\sigma^2}{48\epsilon}}$ est l'unité de temps du système et h une constante que nous avons fixée à $h \simeq 0.01$. Pour l'argon $t_0 = 3.10^{-13}$ secondes, un pas de temps vaut donc 3.10^{-15} secondes. Nous avons vérifié que ce pas de temps était suffisamment faible pour conserver l'impulsion et l'énergie du système. Les variations relatives de cette dernière sont de l'ordre de 0.05%

On considère que l'équilibre thermodynamique est atteint lorsque la température, calculée à partir de l'énergie cinétique moyenne des particules, devient constante en moyenne. Par exemple : pour $N = 10648$ particules, à la densité $\rho = 0.5$, le système est thermalisé en environ 8000 itérations. A basse densité, pour $\rho = 0.05$, il faut 10 fois plus d'itérations. Les grandeurs moyennes sont ensuite calculées sur 10000 itérations. La durée d'une itération est d'environ 0.5 secondes ce qui représente environ 10 heures de calcul.

Bibliographie

- [1] T. Tanaka, G. Swislow and I. Ohmine, Phys. Rev. Lett. **42**, 1556 (1979).
- [2] C. Cametti, P. Codastefano, P. Tartaglia et al., Phys. Rev. Lett. **64**, 1461 (1990).
- [3] J.P. Hansen and I.R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, Academic Press (1986).
- [4] D. Ruelle, *The equilibrium Theory of Classical Fluids*, Ed. H.L. Frisch and J.L. Lebowitz, Benjamin New York (1964).
- [5] C.N. Yang and T.D. Lee, Phys. Rev. **87**, 404 (1952).
- [6] C.N. Yang and T.D. Lee, Phys. Rev. **87**, 410 (1952).
- [7] M. le Baron Cagniard de La Tour, Annales de Chimie **21**, 127 et 178 (1822) ; **22**, 410 (1822).
- [8] J.E. Mayer, J. Chem. Phys. **5**, 67 (1937) ;
J.E. Mayer and P.G. Ackermann, J. Chem. Phys. **5**, 74 (1937) ;
J.E. Mayer and S.F. Harrison, J. Chem. Phys. **6**, 87, 101 (1938) ;
J.E. Mayer and M.G. Mayer, *Statistical Mechanics*, John Wiley and Sons (1940).
- [9] R.K. Pathria, *Statistical Mechanics*, Pergamon press, première édition (1972).
- [10] M.E. Fisher, Physics **3**, 255 (1967).
- [11] J. Frenkel, J. Chem. Phys. **7**, 200, 538 (1939).
- [12] W. Band, J. Chem. Phys. **7**, 324 (1939).
- [13] A. Bijl, *Discontinuities in the Energy and Specific Heat*, Thèse (1938).
- [14] W. Band, J. Chem. Phys. **7**, 927 (1939).
- [15] K. Huang, *Statistical Mechanics*, John Wiley and Sons (1987).
- [16] F.H. Stillinger Jr, J. Chem. Phys. **38**, 1486 (1963).
- [17] S.G. Reed Jr, J. Chem. Phys. **20**, 208 (1952).
- [18] J.K. Lee, J.A. Barker and F.F. Abraham, J. Chem. Phys. **58**, 3166 (1973).

- [19] H.W. Wooley, J. Chem. Phys. **21**, 236 (1953).
- [20] Y. Rocard, *Thermodynamique*, Edition Masson (1967).
- [21] C.S. Kiang, Phys. Rev. Lett. **24**, 47 (1970).
- [22] C.S. Kiang and D. Stauffer, Z. Physik **235**, 130 (1970).
- [23] L. Reatto, Phys. Lett. **33A**, 519 (1970).
- [24] D. Stauffer, C.S. Kiang, and G.H. Walker, Jour. of Stat. Phys. **3**, 323 (1971).
- [25] D. Stauffer and C.S. Kiang, Phys. Rev. Lett. **27**, 1783 (1971).
- [26] D. Stauffer and A. Aharony, *Percolation Theory*, Taylor and Francis (1994).
- [27] D. Stauffer, Physica A **168**, 614 (1990).
- [28] J. Kertész, Physica A **161**, 58 (1989).
- [29] K. Binder, Annals of Physics **98**, 390 (1976).
- [30] F.F. Abraham, J. Chem. Phys. **61**, 1221 (1974).
- [31] K. Binder, J. Chem. Phys. **63**, 2265 (1975).
- [32] F.F. Abraham and J.A. Barker, J. Chem. Phys. **63**, 2266 (1975).
- [33] H. Müller-Krumbhaar and E. P. Stoll, J. Chem. Phys. **65**, 4294 (1976).
- [34] E. Stoll, K. Binder, and T. Schneider, Phys. Rev. B **6**, 2777 (1972).
- [35] A. Coniglio, C.R. Nappi, F. Peruggi and L. Russo, J. Phys. A : Math. Gen. **10**, 205 (1977).
- [36] W. Klein, H.E. Stanley, P.J. Reynolds and A. Coniglio, Phys. Rev. Lett. **41**, 1145 (1978).
- [37] M.F. Sykes and D.S. Gaunt, J. Phys. A : Math. Gen. **9**, 2131 (1976).
- [38] N. Jan, A. Coniglio and D. Stauffer, J. Phys. A : Math. Gen. **15**, L699 (1982).
- [39] T. Odagaki, N. Ogita and H. Matsuda, J. Phys. Soc. Japan. **39**, 618 (1975).
- [40] H. Müller-Krumbhaar, Phys. Lett. **48A**, 459 (1974).
- [41] H. Müller-Krumbhaar, Phys. Lett. **50A**, 27 (1974).
- [42] A. Coniglio, J. Phys. A : Math. Gen. **8**, 1773 (1975).
- [43] P.W. Kasteleyn and C.M. Fortuin, J. of Phys. Soc. Japan **26**, 11 (1969); C.M. Fortuin and P.W. Kasteleyn, Physica **57**, 536 (1972).
- [44] F.Y. Wu, Reviews of Modern Physics **54**, 235 (1982).
- [45] A. Coniglio and W. Klein, J. Phys. A : Math. Gen. **13**, 2775 (1980).

- [46] C. Hu, Phys. Rev. B **29**, 5103 (1984).
- [47] Z. Alexandrowicz, Physica A **160**, 310 (1989).
- [48] C.P. Schioppa, F. Sciortino and P. Tartaglia, Phys. Rev. E **57**, 3797 (1998).
- [49] H. Ottavi, Z. Physik B **44**, 203 (1981).
- [50] D. Stauffer, J. Physique **42**, L99 (1981).
- [51] D.W. Heermann and D. Stauffer, Z. Physik B **44**, 339 (1981).
- [52] J. Roussenq, A. Coniglio and D. Stauffer, J. Physique **43**, L703 (1982).
- [53] X. Campi and H. Krivine, Nucl. Phys. A **620**, 46 (1997).
- [54] A. Drory, Phys. Rev. E **54**, 5992 (1996).
- [55] A. Coniglio, F. de Liberto, G. Monroy and F. Peruggi, J. Phys. A : Math. Gen. **22**, L837 (1989).
- [56] J. Wang, Physica A **161**, 249 (1989).
- [57] R.H. Swendsen and J. Wang, Phys. Rev. Lett. **58**, 86 (1987).
- [58] J. Wang and R.H. Swendsen, Physica A **167**, 565 (1990).
- [59] T.L. Hill J. Chem. Phys **23** 617-22 (1955); *Statistical Mechanics*, McGraw-Hill New York (1956).
- [60] J. Pan and S. Das Gupta, Phys. Rev. C **51**, 1384 (1995).
- [61] X. Campi, H. Krivine and A. Puente, Phys. A **262**, 328 (1999).
- [62] C. Dorso and J. Randrup, Phys. Lett. B **301**, 328 (1993).
- [63] S. Kirkpatrick, J. of Stat. Phys. **34**, 975 (1984).
- [64] E. Bonomi et J-L. Lutton, Pour la Science **129**, 68 (juillet 1988).
- [65] A. Puente, Phys. Lett. A **260**, 234 (1999).
- [66] X. Campi, H. Krivine and N. Sator, preprint Cond-Mat/0005348.
- [67] N. B. Wilding, Phys. Rev. E **52**, 602 (1995).
- [68] J. P. Hansen and L. Verlet, Phys. Rev. **184**, 151 (1969).
- [69] X. Campi, Phys. Lett. B **208**, 351 (1988).
- [70] A. Coniglio, U. De Angelis, A. Forlani and G. Lauro, J. Phys. A : Math. Gen. **10**, 219 (1977).
- [71] A. Coniglio, U. De Angelis and A. Forlani, J. Phys. A : Math. Gen. **10**, 1123 (1977).
- [72] D. Stauffer, Z. Physik B **37**, 89 (1980).
- [73] A. Geiger and H.E. Stanley, Phys. Rev. Lett. **49**, 1895 (1982).

- [74] D.M. Heyes and J.R. Melrose, *J. Phys. A* **21**, 4075 (1988).
- [75] D.M. Heyes and J.R. Melrose, *Mol. Phys.* **66**, 1057 (1989).
- [76] M.E. Fisher and B. Widom, *J. Chem. Phys.* **50**, 3756 (1969).
- [77] R.J.F. Leote de Carvalho, R. Evans, D.C. Hoyle and J.R. Henderson, *J. Phys. : Condens. Matter* **6**, 9275 (1994).
- [78] C. Vega, L.F. Rull and S. Lago, *Phys. Rev. E* **51**, 3146 (1995).
- [79] J. Stephenson, *Can. J. Phys.* **53**, 1367 (1975).
- [80] E.F. Carome, C.B. Cykowski, J.F. Havlice and D.A. Swyt, *Physica* **38**, 307 (1968).
- [81] K. Nishikawa and T. Morita, *Chem. Phys. Lett.* **316**, 238 (2000).
- [82] T. Morita, K. Nishikawa, M. Takematsu et al., *J. Phys. Chem. B* **101**, 7158 (1997).
- [83] X. Campi, H. Krivine and N. Sator, à paraître dans *Nuclear Physics A* (2000).
- [84] J.L. Lebowitz, J.K. Percus and L. Verlet, *Phys. Rev.* **153**, 250 (1967).
- [85] P.A. Egelstaff, *An introduction to the liquid state*, Academic press (1967).
- [86] C.A. Eckert, B.L. Knutson and P.G. Debenedetti, *Nature* **383**, 313 (1996).
- [87] N. Yoshii and S. Okazaki, *J. Chem. Phys.* **107**, 2020 (1997).
- [88] A. Stein and G.F. Allen, *Phys. Rev. Lett.* **29**, 1236 (1972).
- [89] P. Guenoun, F. Perrot and D. Beysens, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1152 (1989).
- [90] D. Bonn, D. Ross, S. Hachem, S. Gridel and J. Meunier, preprint.
- [91] R. Balian, *From Microphysics to Macrophysics* (volume 1), Springer-Verlag (1991).
- [92] R.C. Miller and P. Kusch, *Phys. Rev.* **99**, 1314 (1955); *J. Chem. Phys.* **25**, 860 (1956).
- [93] T.J. Schlagel and V.R. Pandharipande, *Phys. Rev. C* **36**, 162 (1987).
- [94] V.N. Kondratyev, H.O. Lutz and S. Ayik, *J. Chem. Phys.* **106**, 7766 (1997); V.N. Kondratyev, Ph. Blanchard and H.O. Lutz, *Eur. Phys. J. D* **8**, 241 (2000).
- [95] D. Vautherin, *Supernovae*, Les Houches Session LIV 1990, ed. S. Bludman, R. Mochvitch and J. Zinn-Justin, eds North-Holland, Amsterdam (1994).
- [96] P.J. Siemens, *Nature* **305**, 410 (1983).

- [97] J.E. Finn, S. Agarwal, A. Bujak et al., Phys. Rev. Lett. **49**, 1321 (1982); A.S. Hirsch et al., Phys. Rev. **C29**, 508 (1984).
- [98] B. Farizon, M. Farizon, M.J. Gaillard et al., Eur. Phys. J. D **5**, 5 (1999).
- [99] B. Farizon, M. Farizon, M.J. Gaillard et al., Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. **164**, 225 (1997).
- [100] R.W. Shaw, T.B. Brill, A.A. Clifford et al., "Supercritical water, a medium for chemistry", December 23 C&EN, 26 (1991).
- [101] S.C. Tucker, *Supercritical fluids*, Ryoji Noyori Ed., Chem. Rev. **99**, 391 (1999).
- [102] I.B. Petsche and P.G. Debenedetti, J. Chem. Phys. **91**, 7075 (1989).
- [103] N. Goldenfeld, *Lectures on Phase Transitions and the Renormalization Group*, Frontiers in Physics, Addison Wesley (1992).
- [104] L. Landau et E. Lifchitz, *Physique Statistique* (Tome 5), Edition Mir (1984).
- [105] J. Adler and D. Stauffer, Physica A **175**, 222 (1991).
- [106] K. Binder and D.W. Heermann, *Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*, Springer-Verlag (1992).
- [107] L. Verlet, Phys. Rev. **159**, 98 (1967).