



HAL
open science

Vibrations et Micromécanique de Matériaux Amorphes Modèles

Fabien Léonforte

► **To cite this version:**

Fabien Léonforte. Vibrations et Micromécanique de Matériaux Amorphes Modèles. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2005. Français. NNT: . tel-00135515

HAL Id: tel-00135515

<https://theses.hal.science/tel-00135515>

Submitted on 8 Mar 2007

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

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

THÈSE

présentée
devant l'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD - LYON 1
pour l'obtention
du DIPLÔME DE DOCTORAT

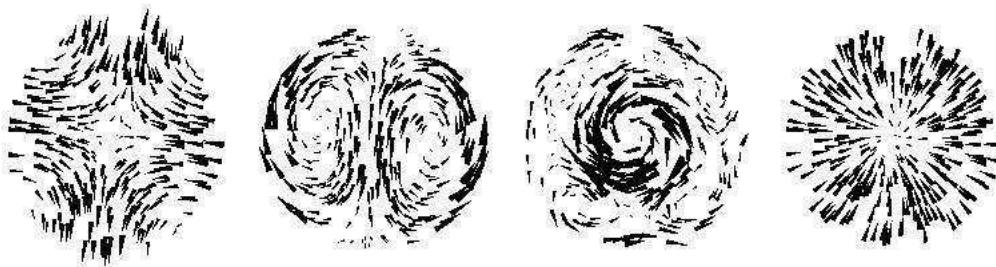
(arrêté du 25 Avril 2002)

soutenue publiquement le

2 Novembre 2005

par Fabien LEONFORTE

Vibrations et Micromécanique de Matériaux Amorphes Modèles



Jury :

A. LEMAÎTRE

rapporteur

W. KOB

rapporteur

D. VANDEMBROUCQ

St Gobain/CNRS

F. LEQUEUX

J.-L. BARRAT

J.P. WITTMER

A. TANGUY

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON I

Président de l'Université

Vice-Président du Conseil Scientifique
Vice-Président du Conseil d'Administration
Vice-Présidente du Conseil des Etudes et de la
Vie Universitaire
Secrétaire Général

M. le Professeur D. DEBOUZIE

M. le Professeur J.F. MORNEX
M. le Professeur R. GARRONE
Mme J. GALLETZOT Maître de Conférences
M. J.P. BONHOTAL

SECTEUR SANTE

Composantes

UFR de Médecine Lyon R.T.H. Laënnec
UFR de Médecine Lyon Grange-Blanche
UFR de Médecine Lyon-Nord
UFR de Médecine Lyon-Sud
UFR d'Odontologie
Institut des Sciences Pharmaceutiques et
Biologiques
Institut Techniques de Réadaptation
Département de Formation et Centre de
Recherche en Biologie Humaine
Département de Formation à la Recherche et à
l'Evaluation Pédagogiques

Directeur : M. le Professeur D. VITAL-DURAND
Directeur : M. le Professeur X. MARTIN
Directeur : M. le Professeur F. MAUGUIERE
Directeur : M. le Professeur F.N. GILLY
Directeur : M. le Professeur J.DOURY
Directeur : M. le Professeur F. LOCHER
Directeur : Mme le Professeur D. BOISSON
Directeur : M. le Professeur P. FARGE
Directeur : M. le Professeur M. LAVILLE

SECTEUR SCIENCES

Composantes

UFR de Physique
UFR de Biologie
UFR de Mécanique
UFR de Génie Electrique et des Procédés
UFR Sciences de la Terre
UFR de Mathématiques
UFR d'Informatique
UFR de Chimie Biochimie
UFR STAPS
Observatoire de Lyon
Institut des Sciences et des Techniques de
l'Ingénieur de Lyon
Département de 1^{er} cycle Sciences
IUT A
IUT B
Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. le Professeur J.L. VIALLE
Directeur : M. le Professeur G. BOSQUET
Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID
Directeur : M. le Professeur A. BRIGUET
Directeur : M. le Professeur P. HANTZPERGUE
Directeur : M. le Professeur M. CHAMARIE
Directeur : M. le Professeur M. EGEA
Directeur : M. le Professeur J.P. SCHARFF
Directeur : M. P. THIRIET Maître de Conférences
Directeur : M. le Professeur R. BACON
Directeur : M. le Professeur J.P. PUAUX
Directeur : M. J.C. DUPLAN Maître de Conférences
Directeur : M. le Professeur M. ODIN
Directeur : M. le Professeur G. MAREST
Directeur : M. le Professeur D. SERANT

“Il y a dans la mer des yeux qui affleurent parfois”
Femmes passionnées, Cesare Pavese (1936)

TABLE DES MATIÈRES

1	Introduction générale	2
2	Présentation des méthodes numériques et modèles de verre	8
2.1	Méthodes numériques de simulation	10
2.1.1	Dynamique Moléculaire	10
2.1.2	Minimisation par gradient conjugué : algorithme HFTN	13
2.2	Verre modèle : verre de Lennard-Jones	14
2.2.1	Description du modèle et protocoles de production	15
2.2.2	Propriétés statiques	17
2.2.3	Propriétés dynamiques : Théorie de Couplage de Modes	25
2.3	Verre réaliste : la Silice	30
2.3.1	Description du modèle et protocoles de production	31
2.3.2	Propriétés statiques	36
2.4	Conclusion	40
3	Élasticité à 2 et 3 dimensions dans un verre	42
3.1	Rappel sur l'élasticité continue à 2D et 3D	42
3.2	Réponse à une déformation uniaxiale et de cisaillement : coefficients élastiques et champ non-affine	48
3.2.1	Approximation harmonique	49
3.2.2	Approche thermodynamique	50
3.2.3	Méthode numérique et champ non-affine	53
3.2.4	Caractérisation du champ non-affine	56
3.3	Étude du spectre de vibrations	68
3.3.1	Spectre à basse fréquence	70
3.3.2	Densité d'états des modes de vibrations	78
3.3.3	Étude des vecteurs propres	85
3.4	Champ Non-Affine dans la Silice	95
3.4.1	Protocole numérique et propriétés élastiques	95
3.4.2	Caractérisation du champ non-affine	97
3.5	Réponse à une sollicitation ponctuelle	100
3.5.1	Protocole numérique	101
3.5.2	Résultats pour un système semi-périodique à bords fixés (protocole II)	107
3.5.3	Résultats pour un système totalement périodique à 2D (protocole I)	118

3.5.4	Résultats pour un système à bords topologiques à 2D (protocole III) . . .	120
3.6	Conclusion	124
4	Dépendance en pression	127
4.1	Protocoles numériques et propriétés de l'état à $T = 0$	129
4.2	Propriétés mécaniques en réponse à une tension uniaxiale	134
4.2.1	Variation en pression des coefficients élastiques et champ non-affine . . .	134
4.2.2	Dépendance en pression du champ non-affine et ses propriétés	138
4.3	Propriétés vibrationnelles : densités d'états et vecteurs propres	143
4.4	Conclusion	153
5	Plasticité d'un verre de Lennard-Jones : nano-rhéologie quasistatique	155
5.1	Protocole numérique et loi de comportement	157
5.2	Analyse des réarrangements plastiques locaux	160
5.2.1	Réarrangements quadripolaires	162
5.2.2	Bandes de cisaillement	164
5.3	Étude de suivi de particules	169
5.4	Conclusion	172
6	Conclusion	173

TABLE DES FIGURES

1.1	Représentation schématique des résistances à la déformation de différents matériaux en fonction de leur limite élastique. Tiré de [28].	3
1.2	Visualisation par microscopie électronique de bandes de cisaillement dans un échantillon de verre métallique Zr-BMG après un essai en compression. Le verre est de composition $(\text{Zr}_{75}\text{Ti}_{18.34}\text{Nb}_{6.66})_{75}\text{X}_{25}$, où X représente le composé $\text{Be}_9\text{Cu}_5\text{Ni}_4$. Tiré de [257].	4
1.3	Conductivité thermique d'un verre de silice en fonction de la température absolue. La ligne en pointillés représente la déviation à la chaleur spécifique dans le modèle du continuum élastique de Debye. Tiré de [153] (1949).	4
1.4	Chaleur spécifique divisée par la prédiction de Debye aux basses températures, mesurée dans du polystyrène amorphe, en fonction de la pression. La conductivité thermique $\kappa(T)$ et la diffusivité thermique $a(T)$ sont mesurées par une méthode non-adiabatique stationnaire, la chaleur spécifique étant donnée par $C_p(T) = \kappa(T)/(a(T)\rho)$. Tiré de [75] (1999).	5
1.5	Conductivité thermique de différents matériaux allant du quartz, qui vérifie la loi de Debye en T^3 aux basses températures, jusqu'à la silice amorphe, qui présente les anomalies discutées dans le texte. De haut en bas, le désordre dans ces matériaux est de plus en plus important, passant par des phases cristallines jusqu'aux verres. Cet effet se remarque d'une part par la variation plus faible en T^α avec $\alpha < 3$ de la conductivité thermique $\kappa(T)$, d'autre part par l'apparition d'un plateau vers les 10 K. Tiré de [2].	6
2.1	Diagramme densité/température d'un verre	8
2.2	Modélisation à différentes échelles	10
2.3	Fonction de distribution radiale à $T = 0$ d'un verre Lennard-Jones à 2D et 3D	18
2.4	Représentation du réseau de forces gelées dans un verre Lennard-Jones 2D à $T = 0$	21
2.5	Histogramme des contraintes gelées à 2D et 3D en fonction de la taille L et de la vitesse de trempé	22
2.6	Histogramme des traces des éléments de sous-matrices blocs hors-diagonale de la matrice dynamique à 2D et 3D	23
2.7	Fonction de corrélation des tensions répulsives à 2D et méthode de <i>box-counting</i> pour la dimension fractale de la structure du réseau de force de la Fig. 2.4	24
2.8	Déplacement carré moyen et ISF à 2D	27

2.9	ISF à 2D et MCT dans les phases de relaxation α et β	28
2.10	MCT et loi d'échelle du temps de relaxation $\tau(T)$	30
2.11	Représentation du potentiel BKS et du potentiel BKS modifié pour la silice . . .	32
2.12	Fonction de distribution radiale $g_{\alpha\beta}(\mathbf{r})$ de la silice pour un système de $N = 24048$ ions à $T = 0$ K	37
2.13	Fonctions de distributions des angles inter- et intra-tétraédriques dans la silice à $T = 0$ K pour différentes tailles de systèmes	39
3.1	Constantes de Lamé à 2D et 3D dans des verres de Lennard-Jones à $T = 0$. . .	55
3.2	Champ de déplacement <i>non-affine</i> dans un verre de Lennard-Jones 2D à $T = 0$ généré par une déformation uniaxiale et de cisaillement pur	56
3.3	Champ de déplacement <i>non-affine</i> dans un verre de Lennard-Jones 3D à $T = 0$ généré par une déformation uniaxiale	57
3.4	Moments du champ <i>non-affine</i> à 3D	58
3.5	Taux de participation du champ <i>non-affine</i> à 3D	59
3.6	Fonction de corrélation $C(r)$ du champ de déplacement <i>non-affine</i> à 2D et 3D . .	60
3.7	Fonction de corrélation de <i>coarse-graining</i> $B(b)$ à 2D et 3D du champ <i>non-affine</i> .	61
3.8	Amplitude des transformées de Fourier de la divergence et du rotationnel du champ de déplacement <i>non-affine</i> à 2D et 3D en fonction de la longueur d'onde λ .	64
3.9	Evolution de la norme du champ <i>non-affine</i> à 2D avec la taille du système	66
3.10	Pic Boson dans un verre de polymère tiré de [193]	69
3.11	Fréquences propres de vibrations de la matrice dynamique en fonction du mode p à 2D et 3D dans des verres Lennard-Jones	72
3.12	Étude en taille finie des fréquences adimensionnées $y = (\omega L / 2\pi C_T)^2$ à 2D en fonction de la taille L et de la prédiction continue	73
3.13	Comparaison des fréquences propres de vibrations à 2D en fonction du mode p avec et sans contraintes gelées	74
3.14	Loi d'échelle pour les modes propres de vibrations transverses et longitudinaux pour différentes tailles de systèmes à 2D	75
3.15	Loi d'échelle des modes transverses à 3D pour les protocoles "lent" et "rapide" .	76
3.16	Densité d'états des modes de vibrations à 2D pour un système de $N = 10000$ particules	79
3.17	Densité d'états des modes de vibrations à 3D en fonction de la température . . .	81
3.18	Densité d'états des modes de vibrations à 3D en fonction de la taille L à $T = 10^{-4}$.	82
3.19	Densité d'états des modes de vibrations à 3D en fonction du type de protocole de refroidissement	83
3.20	Taux de participation et longueur de localisation des vecteurs propres à 2D en fonction de la pulsation $\omega(p)$	87
3.21	<i>Snapshot</i> des vecteurs propres et bruit dans les vecteurs propres à 2D pour deux modes $p = 11$ et $p = 231$	89
3.22	Amplitudes de projection des modes $p = 3, 43, 600$ sur les vecteurs propres théoriques à 2D	90
3.23	Variation de la norme du bruit dans les vecteurs propres en fonction de $\omega(p)$. .	90

3.24	Variation de l'amplitude relative du bruit en fonction de la longueur d'onde réduite $\Lambda(p) \equiv \lambda_{theo}(p)/\xi_{2D}^{L,T}$ du mode p à 2D	91
3.25	Fonctions de corrélation $C_p(r)$ des vecteurs propres bruités à 2D pour différents modes p	92
3.26	Évolution du premier zéro de la fonction de corrélation $C_p(r)$ du bruit dans les vecteurs propres en fonction de la longueur d'onde réduite $\Lambda(p) \equiv \lambda_{theo}(p)/\xi_{L,T}$ à 2D	94
3.27	Variation des coefficients de Lamé et des vitesses du son dans la silice en fonction du taux de déformation ϵ_{xx} imposé	96
3.28	Représentation du champ <i>non-affine</i> et du protocole d'élongation uniaxiale d'un verre de silice	97
3.29	Amplitudes des transformées de Fourier des contributions longitudinale et transverse du champ <i>non-affine</i> dans un verre de silice à $T = 0$ K	99
3.30	Fonction de corrélation de <i>coarse-graining</i> $B(b)$ du champ <i>non-affine</i> dans un verre de silice à $T = 0$ K	100
3.31	Schémas d'application de la sollicitation ponctuelle à 2D	103
3.32	<i>Snapshot</i> des forces incrémentales et du bruit dans le champ de déplacement généré par l'application d'une source ponctuelle à 2D dans le protocole II	108
3.33	<i>Snapshot</i> du bruit $\delta \mathbf{u}$ dans le champ de déplacement surimposé avec le bruit dans le tenseur des contraintes incrémentales $\delta \sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_i)$ générés par l'application d'une sollicitation ponctuelle à 2D	109
3.34	Dépendance en amplitude de sollicitation F et en diamètre d'application de la sollicitation D de la contrainte incrémentale σ_{yy} non-moyennée à 2D dans le protocole II	111
3.35	Contraintes incrémentales moyennes σ_{xx} et σ_{yy} en fonction de x et pour différentes distances y à la source à 2D	113
3.36	Contraintes incrémentales moyennes σ_{zz} en fonction de (x, y) et pour différentes distances z à la source à 3D	114
3.37	Comparaison des fluctuations de contraintes incrémentales avec la valeur moyenne de la contrainte verticale normale σ_{yy} à 2D	115
3.38	Comparaison des fluctuations de contraintes incrémentales avec la composante verticale moyenne de la contrainte σ_{zz} à 3D	115
3.39	Fluctuations relatives et effet d'écrantage en-dessous de la longueur <i>d'auto-moyennance</i> à 2D et 3D	116
3.40	Histogramme des contraintes incrémentales verticales normalisées pour différentes distances à la source à 2D et 3D	117
3.41	<i>Snapshot</i> du bruit dans les déplacements des centres de masses de la source d'application de la sollicitation dans le protocole I	119
3.42	Corrélations spatiales du bruit dans des déplacements des centres de masses $\delta \mathbf{u}_s$ à 2D dans le protocole I	120
3.43	Composante verticale du déplacement de la source d'application \mathbf{u}_s pour une force totale \mathbf{f}_s donnée en fonction de la taille du système $2R$ dans le protocole III	122

4.1	Évolution du facteur de structure dynamique $S(\mathbf{Q}, \omega)$ en fonction de ω pour différentes densités dans un verre de silice - tiré de [64]	128
4.2	Dépendance en pression de la densité à 2D et 3D à $T = 0$	130
4.3	Fonctions de distribution radiale à 2D et 3D à $T = 0$ en fonction de la densité et variation de la position du premier pic de Bragg en fonction de la pression et de la densité	131
4.4	Histogramme des contraintes gelées à 2D et 3D en fonction de la pression	133
4.5	Coefficients de Lamé et vitesses des ondes longitudinales et transverses à 2D et 3D en fonction la pression	135
4.6	Champs de déplacements <i>non-affine</i> à 2D et 3D pour différentes pressions	137
4.7	Fonctions de corrélation scalaire du champ <i>non-affine</i> à 2D et 3D en fonction de la densité	138
4.8	Fonction de corrélation de <i>coarse-graining</i> $B(b)$ à 3D pour deux densités différentes	139
4.9	Dépendance en pression et densité de la longueur de corrélation des hétérogénéités élastiques à 2D et 3D	140
4.10	Amplitude des transformées de Fourier du champ <i>non-affine</i> à 2D et 3D pour différentes densités et en fonction de la longueur d'onde λ	141
4.11	Densités d'états des modes de vibrations à 2D en fonction de la densité	144
4.12	Densités d'états des modes de vibrations à 3D en fonction de la densité	145
4.13	Variation de l'intensité du Pic Boson à 2D et 3D en fonction de la densité	146
4.14	Variation de la position ω_{BP} du Pic Boson et des pulsations ω_T à 2D et 3D en fonction de la pression	148
4.15	Dépendance en pression des inverses des longueurs associées au pic Boson, à la taille des hétérogénéités élastiques, et au premier zéro de la fonction de corrélation du bruit dans les vecteurs propres à 2D et 3D	150
4.16	Loi d'échelle pour les densités d'états des modes de vibrations à 3D pour différentes densités et en fonction de la quantité $\omega L(P)/C_{eff}(P)$	151
4.17	Loi d'échelle pour les intensités $I(\omega_{BP}(P))$ à 2D et 3D	152
5.1	Représentation du protocole de déformation de cisaillement quasistatique à 2D	157
5.2	Loi de comportement de contrainte-déformation ($\sigma - \epsilon$) dans des verres Lennard-Jones 2D à $T = 0$ par le protocole de cisaillement quasistatique	158
5.3	Champ de déplacement cumulé dans la direction du cisaillement en fonction de la distance aux murs	159
5.4	Histogrammes des sauts de contraintes apparaissant sur la courbe de contrainte-déformation	161
5.5	Distributions des taux de participation dans différents domaines de la courbe de contrainte-déformation	162
5.6	Représentation d'un événement quadripolaire et de la redistribution de contrainte qui y est associée dans nos simulations	163
5.7	Représentation du champ de déplacement associé à une bande de cisaillement	165
5.8	Définition de l'obtention de la position d'une bande de cisaillement élémentaire	165

5.9	Distributions des seuils de contraintes de cisaillement globales avant un événement plastique	166
5.10	Définition de l'obtention de la position d'une bande de cisaillement élémentaire	167
5.11	Distribution des distances Δy_b entre positions y_b de bandes de cisaillements successives	167
5.12	Distribution des distances parcourues par le mur supérieur mobile entre deux occurrences successives de bandes de cisaillement	168
5.13	Trajectoire diffusive du mouvement d'une particule au cours d'une simulation de cisaillement quasistatique	169
5.14	Distribution $P(\Delta y, \Delta n)$ des distances Δy entre positions y d'une particule en fonction de Δn incréments quasistatiques	170
5.15	Position du plateau $P(0, \Delta n)$ de la fonction $P(\Delta y, \Delta n)$ en fonction du nombre Δn d'incrémentés imposés	171

LISTE DES TABLEAUX

2.1	Pression hydrostatique à $T = 0$ à 2D et 3D en fonction de la taille	19
2.2	Contraintes gelées et couplages de raideurs à 2D et 3D à $T = 0$ en fonction de la taille L	20
2.3	Paramètres d'interactions du potentiel BKS et BKS modifié	32
2.4	Paramètres de l'état à $T = 0$ K des verres de silices simulés en fonction de la taille	36
2.5	Positions des 1er et 2ème pics dans la fonction de distribution de paire $g_{\alpha\beta}(\mathbf{r})$ de la silice	37
2.6	Positions et largeurs à mi-hauteur des distributions des angles $O - Si - O$ et $Si - O - Si$ dans la silice simulée et expérimentalement	38
3.1	Seuil de plasticité ϵ_p en fonction de la taille L à 3D	57
4.1	Pression hydrostatique à $T = 0$ à 2D et 3D en fonction de la densité	130
4.2	Contraintes gelées et couplages de raideurs à 2D et 3D à $T = 0$ en fonction de la taille de la densité	132

CHAPITRE 1

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'étude des propriétés mécaniques des matériaux est pratiquement aussi ancienne que l'utilisation de ceux-ci comme outils ou comme armes, même si durant des millénaires, elle s'est essentiellement limitée au simple constat de leur comportement à l'usage. La progression des connaissances, du savoir-faire, relevait alors de méthodes de type "essais-erreurs" mais, grâce à des observations fines et à de brillantes intuitions, les connaissances ont pu progresser spectaculairement sans que des lois de comportement aient été rigoureusement établies (par exemple, le passage du roman au gothique repose sur une évolution progressive des voûtes). Néanmoins, la nécessité d'une formalisation devint rapidement indispensable d'où l'idée d'une machine d'essais mécaniques qui remonte sans doute au XVI^e siècle (Léonardo da Vinci et Galileo Galilei). La loi fondamentale de l'élasticité fut énoncée au XVII^e siècle par Hooke, à partir d'études expérimentales sur les ressorts (amortisseurs pour les carrosses) et, peu après, Huygens limita son champ d'application au domaine des faibles élongations. Une autre caractérisation essentielle du comportement mécanique des matériaux remonte à la fin du XVIII^e siècle avec Coulomb, par des essais de torsion (module de Coulomb) et au début du XIX^e avec Young et la détermination du module qui porte son nom pour des essais de traction. Plus tard, sans mettre en évidence les plans de glissement, l'étude de la fracture par Shoncke indique clairement l'effet, non pas de la contrainte appliquée globalement, mais seulement d'une composante de cisaillement de celle-ci. Au XX^e siècle, des avancées remarquables seront effectuées avec la mise en évidence du rôle de défauts microscopiques dans le mécanisme de la déformation plastique avec les dislocations et du rôle des microfissures pour la rupture.

Si ces approches ont trouvé leur intérêt dans la description de matériaux particulièrement simplifiés comme des matériaux cristallins, l'avancée des technologies a, en contrepartie, permis de produire des matériaux aux propriétés mécaniques surprenantes, nécessitant un développement de nouvelles méthodes théoriques pour prédire les déformations de ces nouveaux types de matériaux. Le domaine d'application de ces nouveaux matériaux est large. Citons entre autres les céramiques, utilisées dans l'industrie aéronautique, les matériaux nano-structurés et particulièrement les nano-couches dont les propriétés d'émission électronique sont prometteuses dans des domaines allant de la médecine à la télé-transmission, ou encore les verres métalliques, de nos jours utilisés aussi bien par la NASA que pour l'élaboration de club de golf ou de raquettes de tennis. Citons d'autre part, les matériaux de la vie de tous les jours comme les mousses, émulsions, gels (colles), autant de matériaux possédant des propriétés rhéologiques particulières,

dont la compréhension est nécessaire au niveau technologique et industriel.

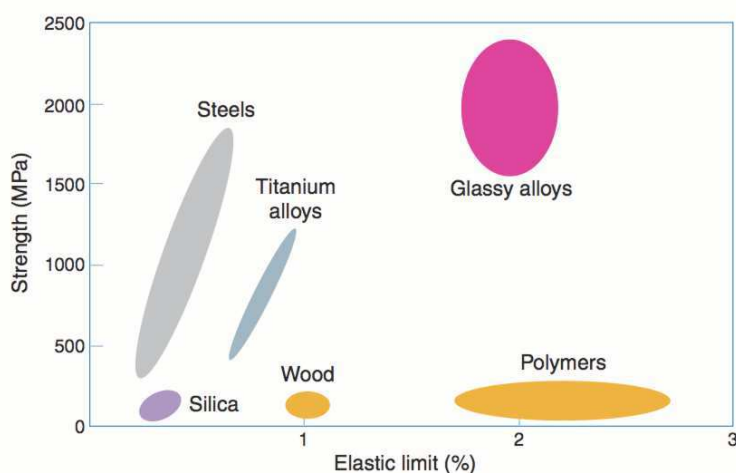


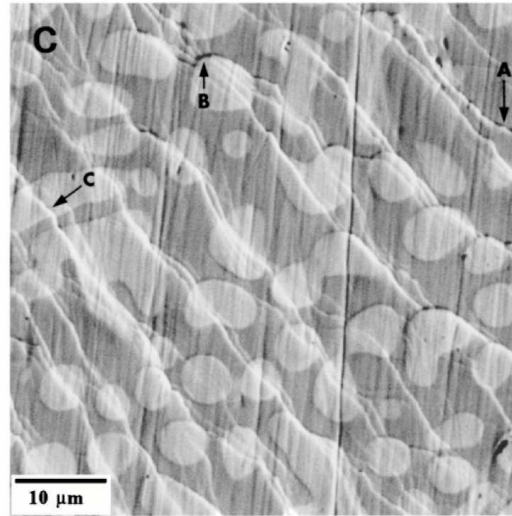
FIG. 1.1 – Représentation schématique des résistances à la déformation de différents matériaux en fonction de leur limite élastique. Tiré de [28].

En outre attachons une attention particulière à un de ces derniers matériaux, les verres métalliques. Découverts dès les années 1960 par Klement *et al.* [1] au “California Institute of Technology”, ils ont depuis subi une grande évolution. Plus connus de nos jours sous le terme de verres métalliques de type Zr (Zr-BMG), ils possèdent des propriétés étonnantes. Ainsi, ces verres, comparés à un acier polycristallin de même composition¹ ou un alliage de Titane de même densité, possèdent : un module d’Young et un module de cisaillement aussi plus faible, mais une limite élastique en contrainte quatre fois plus élevée et une résistance en traction uniaxiale deux fois plus grande (cf. Fig. 1.1), donc une résistance plus grande à une déformation plastique permanente, une absorption plus petite et une restitution plus grande en énergie (ce pourquoi les verres Zr-BMG sont utilisés pour les fers de clubs de golf). En revanche, puisque les verres métalliques montrent une élasticité importante et une faible plasticité, ils exhibent des défauts de plasticité localisés sous fortes déformations, à l’inverse des matériaux cristallins pour lesquels la déformation plastique est homogène. Ces défauts localisés s’agencent alors en bandes de cisaillements (cf. Fig. 1.2) qui fragilisent le matériau, pouvant l’amener jusqu’à la rupture, ce qui limite son intégration dans des technologies comme l’aéronautique. De nos jours, le “dopage” par nanocomposites permet d’endiguer la propagation des bandes de cisaillements ce qui permet l’utilisation de tels matériaux dans les domaines suscités, néanmoins, il est évident que la compréhension des mécanismes élémentaires dans la formation de ces événements plastiques constitue un besoin au niveau industriel et technologique, aussi bien qu’un challenge au niveau théorique.

Ainsi, dès les années 1970, un certain nombre de travaux se sont attachés à étudier ce type de matériaux, et plus généralement les propriétés mécaniques des matériaux amorphes, matériaux

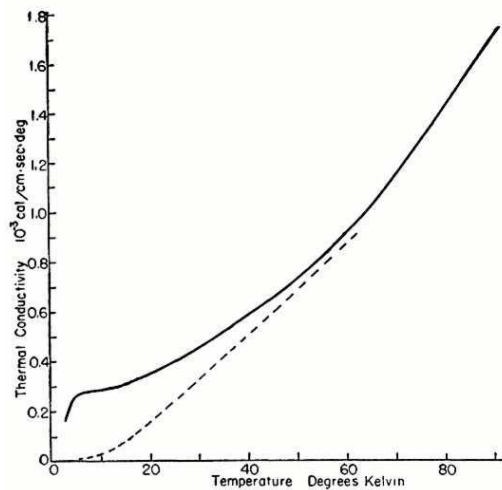
¹À la différence du cristal de même composition, pour qui l’état solide est une forme stable, les verres Zr-BMG sont obtenus par un refroidissement plus ou moins rapide à partir d’un état liquide, refroidissement qui conduit le matériau dans un état solide hors d’équilibre. Dans cet état, le matériau ne possède pas de structure atomique particulière (motifs cristallins, organisation à longue portée) comme c’est le cas pour le cristal correspondant. En revanche, le verre obtenu exhibe une résistance à la déformation avec notamment un module de cisaillement non nulle (à la différence d’un liquide), ce qui le caractérise en tant que solide.

FIG. 1.2 – Visualisation par microscopie électronique de bandes de cisaillement dans un échantillon de verre métallique Zr-BMG après un essai en compression. Le verre est de composition $(\text{Zr}_{75}\text{Ti}_{18.34}\text{Nb}_{6.66})_{75}\text{X}_{25}$, où X représente le composé $\text{Be}_9\text{Cu}_5\text{Ni}_4$. Tiré de [257].



dont l'intérêt au niveau technologique se comprend assez bien sur la Fig. 1.1, notamment en ce qui concerne les verres métalliques. Citons, par exemple, les travaux de Jovanovic *et al.* [105] (1961) qui se sont attachés à étudier les coefficients élastiques de films amorphes de Nickel, les travaux de Masumoto *et al.* [108] (1975) sur les propriétés mécaniques de métaux amorphes, ou encore les travaux de Golding *et al.* [106] (1972) sur les propriétés acoustiques et de chaleur spécifique à basse température d'un verre métallique de composition $\text{Pd}_{77.5}\text{Si}_{16.5}\text{Cu}_6$ relativement à son cristal correspondant. Ces derniers auteurs relèvent alors de leur travail un amoindrissement des vitesses du son des ondes transverses dans le verre métallique étudié, par rapport aux mêmes vitesses mesurées dans le cristal correspondant. En accord avec des résultats obtenus par Weaire *et al.* [104] qui montrent, à l'aide de simulations numériques (1971 !), que le module de cisaillement des verres métalliques est plus faible que celui du cristal correspondant, Golding *et al.* [106] attribuent l'effet d'amoindrissement suscité à l'existence de déplacements atomiques locaux non-uniformes de grande amplitude, diminuant les fréquences des modes acoustiques transverses.

FIG. 1.3 – Conductivité thermique d'un verre de silice en fonction de la température absolue. La ligne en pointillés représente la déviation à la chaleur spécifique dans le modèle du continuum élastique de Debye. Tiré de [153] (1949).



L'étude des propriétés mécaniques des matériaux amorphes permet, donc, de mettre en évidence l'existence d'anomalies élastiques. Notons que de telles anomalies ont été observées dans des verres de silice bien des années plus tôt. En effet, il faut remonter dans les années 1950 pour voir apparaître les premières études mettant en évidence des anomalies élastiques dans de tels matériaux, études réalisées par Berman [153] (1949) notamment, qui, en mesurant la conductivité thermique $\kappa(T)$ d'un verre de silice dans la plage de température allant de $T = 2.2$ K à $T = 90$ K, releva le fait que le plateau de conductivité aux environs de $T = 10$ K était de plusieurs ordres de grandeurs plus petit dans la silice amorphe que celui du cristal (calculé par la théorie continue de l'élasticité) (cf. Fig. 1.3). Ces résultats ont été reconsidérés plus tard, en 1971 par Zeller et Pohl [154] dans le cas de la silice amorphe. Une autre observation dans le cadre de la silice fut la découverte par Krishnan [155] (1953) dans ses expériences de spectroscopie Raman, de la présence d'un élargissement du spectre Raman dans la région des $30 - 120\text{cm}^{-1}$ ($1\text{ THz} = 33.35\text{ cm}^{-1}$) qui diffère grandement du comportement du cristal dans cette région. La dépendance en température de cette bande suivant celle d'un oscillateur harmonique caractérisé par un facteur de Bose, cette large bande (ou excès de bande) a été nommée Pic Boson.

Les comportements universels des propriétés thermiques des verres, et de leur spectre vibrationnel dans la région du THz et en-dessous, ont été découverts dans une grande variété de verres. Globalement, ces propriétés peuvent se résumer en ces quelques points : le comportement linéaire de la chaleur spécifique avec T autour de quelques Kelvin (cf. Fig. 1.4), le plateau de la conductivité thermique $\kappa(T)$ aux environs de 10 K (cf. Fig. 1.5), et l'élévation de la conductivité à la fin de ce plateau vers 10 – 30 K. Ces faits expérimentaux pour la chaleur spécifique et la conductivité thermique notamment, mettent en évidence une universalité qui semble ne pas dépendre de la composition chimique des verres, spécialement pour les verres dits "durs" et "intermédiaires" au sens de la classification de C.A. Angell [29].

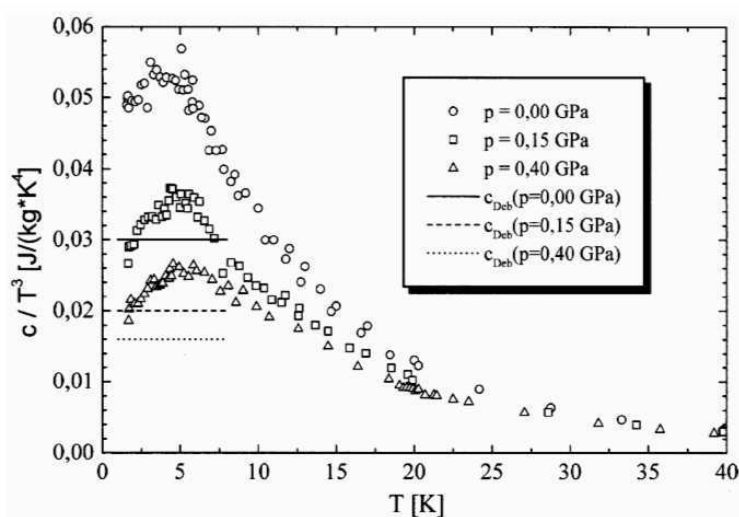


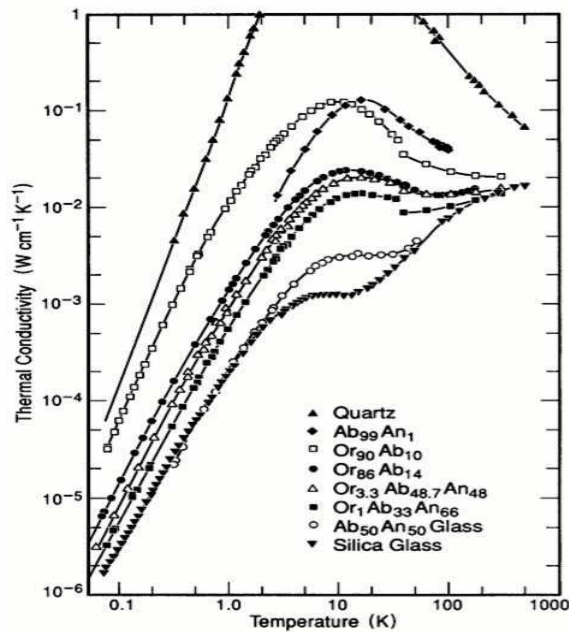
FIG. 1.4 – Chaleur spécifique divisée par la prédiction de Debye aux basses températures, mesurée dans du polystyrène amorphe, en fonction de la pression. La conductivité thermique $\kappa(T)$ et la diffusivité thermique $a(T)$ sont mesurées par une méthode non-adiabatique stationnaire, la chaleur spécifique étant donnée par $C_p(T) = \kappa(T)/(a(T)\rho)$. Tiré de [75] (1999).

Nous le voyons, les matériaux amorphes, constituent une manne théorique et expérimentale, tant ils exhibent des propriétés mécaniques et vibrationnelles particulières. Notons que la plupart des faits expérimentaux présentés dans cette partie ne possèdent toujours pas d'explications consensuelles. En revanche, il paraît évident, que ces anomalies reflètent l'inapplicabilité des

méthodes théoriques développées pour décrire les comportements rhéologiques, mécaniques et élastiques, des matériaux cristallins, aux matériaux dits amorphes.

Notre démarche se situe à cet interface. Depuis ces 30 dernières années et avec l'avènement des ordinateurs, la modélisation numérique est devenue un élément essentiel de la démarche du physicien, notamment parce que cet outil permet d'appréhender (si le modèle utilisé est correct) en conjonction, et le point de vue expérimental, et le point de vue théorique. En outre, l'utilisation du potentiel numérique permet d'avoir accès à des quantités difficilement accessibles expérimentalement, ce qui permet de situer l'outil numérique en complément de l'outil expérimental lorsqu'il s'agit d'étudier des systèmes complexes.

FIG. 1.5 – Conductivité thermique de différents matériaux allant du quartz, qui vérifie la loi de Debye en T^3 aux basses températures, jusqu'à la silice amorphe, qui présente les anomalies discutées dans le texte. De haut en bas, le désordre dans ces matériaux est de plus en plus important, passant par des phases cristallines jusqu'aux verres. Cet effet se remarque d'une part par la variation plus faible en T^α avec $\alpha < 3$ de la conductivité thermique $\kappa(T)$, d'autre part par l'apparition d'un plateau vers les 10 K. Tiré de [2].



Dans ce travail de thèse, nous avons donc abordé la problématique des vibrations et des propriétés mécaniques de matériaux amorphes modèles à partir de l'outil numérique.

Dans le Chap. 2, nous allons présenter les différentes méthodes numériques utiles à cette étude, à savoir, nous décrirons très succinctement les techniques de Dynamique Moléculaire utilisées, ainsi que nous attarderons sur la caractérisation des modèles de verres que nous nous donnons.

Dans le Chap. 3, nous présenterons l'étude sur les propriétés vibrationnelles de verres modèles sous pression hydrostatique nulle (ou proche de zéro). Dans ce chapitre, nous rappellerons très rapidement quelques bases de la théorie continue de l'élasticité, ainsi que quelques compléments théoriques nécessaires à la compréhension de la problématique du sujet. Dès lors, nous développerons des méthodes numériques pour l'obtention des coefficients élastiques dans nos systèmes, et effectuerons une étude comparative entre ces méthodes. Nous montrerons que ces méthodes diffèrent en raison de l'existence d'un champ de vecteurs particulier qui a la capacité d'être non-dissipatif et d'inférer sur la donnée des modules élastiques par rapport à la théorie continue de l'élasticité. Ce champ et ses caractéristiques seront alors étudiés pour les deux types de verres modélisés que sont des verres de Lennard-Jones et un verre de silice. Nous effectu-

rons alors une étude des spectres de vibration dans les verres de Lennard-Jones, et montrerons que les modes de vibrations dans ces verres “fragiles” sont fortement affectés par l’existence du champ de vecteur cité plus haut. Nous relierons alors l’existence du Pic Boson dans ces deux types de verres, à une taille caractéristique émanant de ce champ. Dans le même chapitre, nous aborderons le problème de la réponse de nos matériaux à une sollicitation ponctuelle, dans le but de fournir un protocole expérimental permettant de “tester” nos prédictions.

Dans le Chap. 4, nous effectuerons une étude similaire à celle développée dans le Chap. 3, mais cette fois-ci pour des matériaux sous pression hydrostatique variable. Cette étude nous permettra de caractériser plus précisément les résultats obtenus dans le Chap. 3, et de tester la validité, et de notre approche, et de nos résultats, par rapport à des données issues de systèmes expérimentaux.

Enfin, dans le Chap. 5, nous aborderons le problème de la plasticité dans les matériaux amorphes de type Lennard-Jones à 2D, ce, par la donnée d’un protocole numérique de nanorhéologie quasistatique, qui possède comme avantage, d’être applicable expérimentalement à des systèmes athermiques comme des mousses, émulsions, colloïdes... Cette étude nous permettra alors d’étudier les processus moteurs de la plasticité dans nos amorphes modèles, ce qui nous permettra d’isoler deux types d’événements plastiques élémentaires. Nous effectuerons alors une étude spécifique de suivi de particules témoin.

CHAPITRE 2

PRÉSENTATION DES MÉTHODES NUMÉRIQUES ET MODÈLES DE VERRE

La plupart des solides possèdent une structure cristalline dans laquelle les molécules qui les constituent peuvent être arrangées régulièrement sur un réseau. Lorsque l'on chauffe un solide, ses molécules vibrent autour de leur position d'équilibre définies sur le réseau puis diffusent jusqu'à ce qu'au point de fusion, le cristal casse et les molécules se mettent à "couler". Cette transformation de phase du 1er ordre constitue une des distinctions entre les états solide et liquide. Un liquide possède une viscosité, mesurant sa résistance à l'écoulement. Lorsqu'un liquide est refroidi, sa viscosité augmente, provoquant une résistance à la cristallisation. Néanmoins, sous un tel refroidissement, lorsque le liquide est refroidi suffisamment lentement en-dessous de son point de fusion, le cristal se forme et se solidifie.

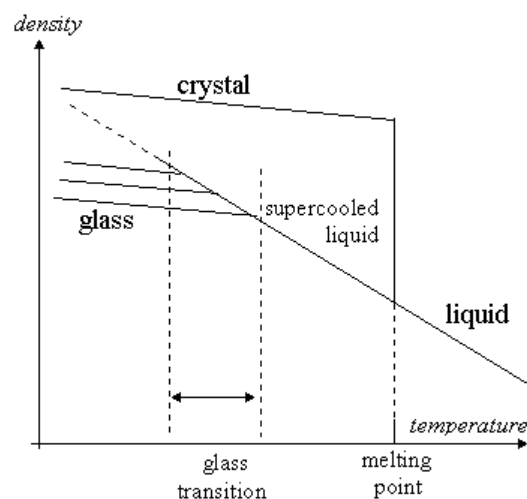


FIG. 2.1 – Densité en fonction de la température dans les différentes phases d'un verre.

Cependant, il arrive pour certains systèmes que ceux-ci transitent par une phase surfondue et restent dans l'état liquide en-dessous du point de fusion parce qu'aucun site de nucléation n'initie la cristallisation en tout cas sur l'échelle de temps du laboratoire, la structure atomique du

système restant alors désordonnée comme celle d'un liquide mais restant suffisamment cohésive pour maintenir une rigidité solide. Cette transformation, à la différence de la transition de phase liquide/solide, n'est pas du premier ordre (cf. Fig.2.1). Sa principale caractéristique réside dans le fait que le temps de relaxation du liquide et sa viscosité de cisaillement augmentent considérablement sous refroidissement. Il est possible de définir une température expérimentalement pour la transition vitreuse à partir d'une mesure de la viscosité $\eta(T_g) \equiv 10^{13} Pa.s$. Cette température T_g peut varier en fonction du taux de refroidissement appliqué au système. Si celui-ci est refroidit lentement (c'est-à-dire qu'il a plus de temps pour relaxer), la transition vitreuse apparaît à une température plus basse et le verre obtenu est plus dense. Si le refroidissement est très lent, il est possible que le système cristallise, constituant une limite minimale à la température de transition vitreuse. Suite à une classification proposée par C.A. Angell [29], les verres peuvent être classés en deux catégories : verres "fragiles" (orthoterphenyl...) et "forts" (SiO_2 , GeO_2) suivant la dépendance de leur viscosité en fonction de la température. En effet, un verre "fort" est assimilé à un verre moléculaire possédant des liaisons covalentes de telle manière que le logarithme de la viscosité $\ln \eta$ varie linéairement avec T_g/T , s'interprétant comme le fait que la relaxation dans ces verres peut être décrite comme le résultat d'un processus d'activation d'énergie fixé par la rupture des liens intermoléculaires. En revanche, un verre dit "fragile" sera un verre qui ne suivra pas une telle loi linéaire par exemple parce que les interactions dominantes seront des forces ioniques ou de van der Waals.

Dans une optique de modélisation d'un matériau vitreux, nous voyons donc que le choix d'un potentiel d'interaction est crucial, d'autant plus quand celui-ci conditionne une physique particulière. La modélisation en matière condensée se heurte ici à un de ses problèmes les plus délicats : comment choisir (s'il existe) ou déterminer (sinon) un potentiel qui sera capable de capter la physique nécessaire à l'étude d'un problème ? En ce qui concerne la modélisation d'un verre, différentes voies s'offrent à nous. Si nous voulons modéliser par exemple l'effet du désordre sur la dynamique de transition vitreuse ou bien sur les propriétés mécaniques d'un verre, nous avons tout intérêt à utiliser un potentiel d'interaction simple incluant le désordre structural en faisant varier les masses des particules ou leur taille [3, 45], en jouant sur les vitesses de refroidissement [5, 6] ou bien encore en variant certains paramètres énergétiques d'interactions [30, 31]. En revanche, si nous voulons essayer de nous rapprocher des verres expérimentaux, il nous faudra développer un potentiel d'interaction conservant la structure connue de ce matériau à telle température, pression ou densité expérimentale. Ce dernier choix constitue un travail à part entière et est souvent réalisé par des techniques numériques quantiques dites *ab initio* qui permettent de trouver la structure du matériau en incluant des hybridations d'orbitales atomiques connues expérimentalement et d'ajuster dès lors un champ de force adapté à la stabilité de cette structure [8, 9, 10, 11]. Aussi avons-nous opté dans une grande partie de notre travail pour l'utilisation d'un potentiel simplifié de type Lennard-Jones qui dans notre protocole de simulation modélisera un verre "fragile". Ce choix sera justifié plus loin. Nous nous sommes ensuite tournés vers l'étude d'un verre plus réaliste comme la silice (verre "dur") pour lequel nous avons utilisé un potentiel couramment usité pour simuler ce type de matériau, le potentiel BKS [8] que nous présenterons là aussi plus loin. Dès lors, étant donné l'objet physique que nous voulons modéliser, il nous faut définir un cadre numérique de modélisation par le choix d'une méthode de simulation, ce que nous allons présenter maintenant.

2.1 Méthodes numériques de simulation

Le choix de la technique de simulation doit être adapté aux phénomènes que l'on désire étudier. Notamment, l'échelle de temps sur laquelle nous désirons obtenir des résultats aussi bien que l'échelle de longueur typique des systèmes que nous voulons modéliser incitera à prendre telle technique plutôt qu'une autre (cf. Fig. 2.2).

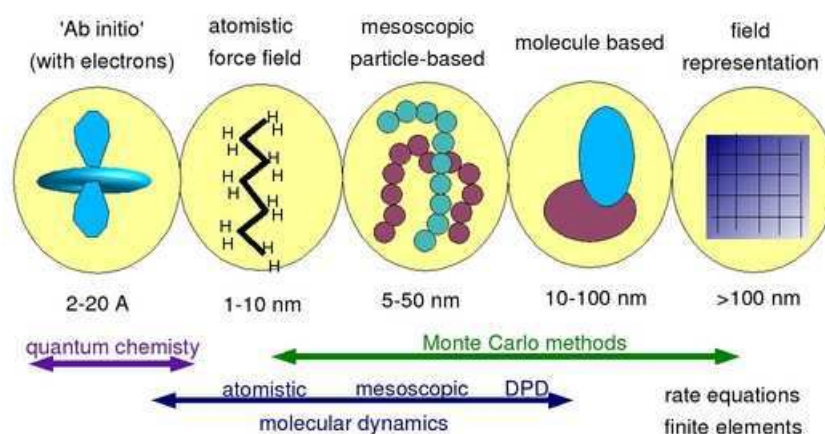


FIG. 2.2 – Représentation schématisée des méthodes numériques à la disposition du modélisateur en fonction des échelles de longueurs physiques des objets à étudier. Nous nous placerons dans la zone mésoscopique motivant l'utilisation des méthodes de Dynamique Moléculaire (Fig. de H. Meyer, ICS, Strasbourg).

Quant au choix du modèle physique à utiliser, il est crucial : il doit rendre compte du plus grand nombre de phénomènes physiques présents et se doit d'être adapté à la technique de simulation utilisée. Notre projet vise à améliorer nos connaissances sur les propriétés dynamiques (diffusion, temps de relaxation...) et statiques (réponse mécanique, modes de vibrations...) des matériaux amorphes, nécessitant par conséquent la donnée de leurs caractéristiques atomiques (positions, vitesses, forces...). Un outil numérique efficace pour une telle utilisation est évidemment fourni par les techniques de Dynamique Moléculaire que nous allons décrire par la suite. Ainsi, avant d'entrer dans les détails techniques concernant nos modèles de verre, nous allons présenter les deux techniques numériques que nous utiliserons : la Dynamique Moléculaire dans l'ensemble NVT et la minimisation par Gradient Conjugué (tout du moins, une variante).

2.1.1 Dynamique Moléculaire

La Dynamique Moléculaire est une méthode largement utilisée pour étudier des systèmes classiques à grand nombre de particules. Cette technique consiste essentiellement à intégrer numériquement les équations du mouvement du système étudié. Ceci permet de visualiser l'évolution du système au fur et à mesure que celui-ci se développe sur une certaine période de temps. Le système suit une trajectoire physique dans l'espace des phases déterminée par les équations

du mouvement, à contrario de la méthode dite de Monte Carlo qui suit elle une marche aléatoire dans l'espace des phases. Le grand avantage de la technique de Dynamique Moléculaire consiste en l'obtention non seulement de quantités physiques effectives liées aux propriétés statiques du système étudié, mais aussi en l'étude détaillée de phénomènes dynamiques comme les quantités de transports ou bien de relaxations dans des systèmes hors-équilibre. Nous allons présenter ici uniquement les méthodes numériques dont nous allons avoir besoin, renvoyant le lecteur aux références [13, 14, 15] pour de plus amples détails techniques.

Considérons un système de N particules classiques dans une boîte de simulation rectangulaire de volume $V \equiv L_1 \times L_2 \times L_3$. Les équations du mouvement pour ces N particules classiques en interaction sont données par la loi de Newton :

$$\mathbf{F}_i = m_i \frac{d^2 \mathbf{R}_i}{dt^2} = -\vec{\nabla}_i \Phi(\{\mathbf{R}_j\}) \quad j = 1, \dots, N \quad (2.1)$$

où \mathbf{R}_i est la position de l'atome i , m_i sa masse, \mathbf{F}_i la force sur l'atome i et enfin $\vec{\nabla}_i \Phi$ le gradient de l'énergie potentielle en \mathbf{R}_i dépendant des $(N-1)$ autres atomes j . Nous nous attacherons dans nos simulations à résoudre ces équations du mouvement pour des forces interparticulaires dépendant uniquement de la position relative des particules. En Dynamique Moléculaire, les équations du mouvement sont intégrées numériquement en utilisant différents développements des positions et vitesses. Il existe diverses sortes d'algorithmes pour l'intégration des équations du mouvement, plus ou moins "gourmands" en temps de calcul, mais qui doivent dans tous les cas conserver l'énergie aux temps courts comme aux temps longs. Nous utiliserons dans toute la suite l'algorithme réversible par renversement du temps dit "Velocity-Verlet" [12] qui a l'avantage d'avoir une faible dérive de l'énergie aux temps longs. En revanche, il possède une moins bonne conservation de l'énergie aux temps courts par rapport à des algorithmes plus sophistiqués. Cet algorithme s'obtient à partir de la définition :

$$\mathbf{V}_i(t) = \frac{\mathbf{R}_i(t+h) - \mathbf{R}_i(t-h)}{2h} \quad (2.2)$$

où $\mathbf{R}_i(t)$ est la position de la particule i au temps $t = nh$ (h est un pas de temps, et n un entier). De cette définition, il est alors possible d'évaluer les positions et vitesses de la particule i au temps $t+h$:

$$\mathbf{R}_i(t+h) = \mathbf{R}_i(t) + h\mathbf{V}_i(t) + \frac{h^2}{2m_i} \mathbf{F}_i(t) \quad (2.3)$$

$$\mathbf{V}_i(t+h) = \mathbf{V}_i(t) + \frac{h}{2m_i} [\mathbf{F}_i(t+h) + \mathbf{F}_i(t)] \quad (2.4)$$

Cette forme d'algorithme est très utilisée car elle est très stable par rapport à l'erreur inhérente à la discrétisation et à la précision numérique arithmétique. Dès lors, l'intégration complète des équations du mouvement suit un schéma en quatre étapes :

1. évaluation des forces $\mathbf{F}_i(t)$ à partir des positions $\mathbf{R}_i(t)$.

2. calcul des nouvelles positions $\mathbf{R}_i(t+h)$ (Éq. 2.3).
3. évaluation des forces $\mathbf{F}_i(t+h)$ à partir des positions $\mathbf{R}_i(t+h)$.
4. calcul des vitesses $\mathbf{V}_i(t+h)$ (Éq.2.4).

Ces différentes étapes de calcul étant répétées durant n pas d'intégration, n pouvant varier de manière raisonnable jusqu'à 10^8 , permettant, pour des pas d'intégration de Dynamique Moléculaire typiques de l'ordre de $10^{-15}s$, d'atteindre des phénomènes réalisables sur un intervalle de temps maximum de $10^{-7}s$, intervalle de temps à peine accessible expérimentalement par des techniques de spectroscopie Raman par exemple.

La Dynamique Moléculaire conservant l'énergie, est statistiquement équivalente à l'ensemble microcanonique NVE. Notons qu'expérimentalement, il est souvent plus commode de contrôler la température T par exemple pour un échantillon à volume V constant, ou bien la pression P à volume constant. La flexibilité de la technique de Dynamique Moléculaire permet d'étendre son formalisme NVE vers les ensembles statistiques NVT ou NPT par exemple. Dans nos simulations où nous fixons le nombre N de particules et le volume V de la cellule de simulation, nous allons utiliser le paramètre thermodynamique de contrôle qu'est la température T , nous plaçant ainsi dans l'ensemble NVT. Ainsi, dans nos systèmes, la température peut être reliée à l'énergie cinétique moyenne $\langle K \rangle$ du système via le principe d'équipartition de l'énergie. Celui-ci conduit à la relation bien connue $\langle K \rangle = \langle \sum_i 1/2 m_i \mathbf{v}_i^2 \rangle = N_f k_B T / 2$, où N_f est le nombre de degrés de libertés par particules et k_B la constante de Boltzmann. De la même manière, la température cinétique instantanée est définie comme $T_{ins} \equiv 2K / N_f k_B$, ainsi la moyenne de cette température instantanée sur tout le système doit être égale à la température thermodynamique du système. Puisque la température est reliée à l'énergie cinétique, dans le but de contrôler cette température, les vitesses instantanées des particules au cours de la simulation doivent être ajustées. La première méthode que nous avons utilisé à 2D notamment, consiste à remettre directement à l'échelle les vitesses de chaque particule suivant le rapport :

$$\left(\frac{\mathbf{v}_{new}}{\mathbf{v}_{old}} \right)^2 = \frac{T}{T_{ins}} \quad (2.5)$$

où \mathbf{v}_{new} est la vitesse remise à l'échelle et \mathbf{v}_{old} est celle avant cette remise à l'échelle. La deuxième méthode que nous avons utilisée (notamment pour vérifier si la méthode directe de remise à l'échelle était correcte) s'appelle la méthode de Berendsen. Elle consiste à coupler notre système à un bain thermique extérieur fictif dont la température T est fixée. En revanche, contrairement à la méthode directe de remise à l'échelle des vitesses, la méthode de Berendsen effectue cette remise à l'échelle de manière graduelle, la vitesse de chaque particule étant multipliée par un facteur λ donné par :

$$\lambda = \left[1 + \frac{h}{\tau_T} \left(\frac{T}{T_{ins}} - 1 \right) \right]^{1/2} \quad (2.6)$$

où h est le pas de temps (voir ci-dessus) et τ_T est la constante de temps de couplage au bain thermique. Cette méthode permet donc d'ajuster les vitesses des particules de manière à ce que la température cinétique instantanée T_{ins} approche la température désirée T . La force du

couplage entre le bain thermique et le système est contrôlée par la constante τ_T . Une faible valeur de cette constante ($\tau_T < 0.01\text{ps}$) conduit à un changement rapide des vitesses ce qui permet un contrôle rapide de la température qui va tendre alors vers celle du bain rapidement. Notons que la limite $\tau_T \rightarrow 0$ constitue une évolution dans l'ensemble canonique. En revanche, si cette constante est élevée ($\tau_T > 1\text{ps}$), le comportement du système sera peu perturbé par la remise à l'échelle des vitesses, et dans la limite $\tau_T \rightarrow \infty$ le système évoluera alors dans l'ensemble microcanonique. Un choix de cette constante de l'ordre de $0.1 - 0.4\text{ps}$ est souvent un bon compromis.

2.1.2 Minimisation par gradient conjugué : algorithme HFTN

Dans la limite de température nulle, la méthode de minimisation par Gradient Conjugué est souvent préférée à une méthode de dynamique moléculaire de type suramortie par exemple, de part sa rapidité et son efficacité à trouver un minimum local d'énergie potentielle pour une configuration. La méthode que nous allons présenter ici fait partie d'un ensemble de méthodes dites méthodes d'"optimisation non contrainte" qui se résument à obtenir pour toute fonction correctement définie $f(\mathbf{R})$, où \mathbf{R} est un vecteur à N composantes, un vecteur \mathbf{R}^* tel que $f(\mathbf{R}^*) \leq f(\mathbf{R})$, avec \mathbf{R} proche de \mathbf{R}^* . Tandis qu'à l'heure actuelle, il n'existe encore aucun algorithme efficace concernant le problème de l'optimisation globale non contrainte, la méthode de Newton fournit une classe importante d'algorithmes pour le problème local qui requièrent tous le calcul d'un vecteur gradient :

$$\nabla f(\mathbf{R}) = \begin{pmatrix} \partial_1 f(\mathbf{R}) \\ \vdots \\ \partial_N f(\mathbf{R}) \end{pmatrix} \quad (2.7)$$

et du Hessien $\nabla^2 f(\mathbf{R}) = (\partial_j \partial_i f(\mathbf{R}))$. Dans nos simulations, où nous cherchons à minimiser l'énergie potentielle, nous pouvons calculer exactement le vecteur conjugué (2.7), en revanche, nous préférons une méthode qui évite de calculer ce Hessien. Néanmoins, pour plus de clarté, nous allons présenter la méthode de Newton utilisant le Hessien, digressant ensuite sur la méthode que nous utiliserons. La méthode de Newton consiste en un développement quadratique de la fonction cible autour de la composant itérée \mathbf{R}_k . Ce développement est donné par :

$$q_k(\mathbf{s}) = f(\mathbf{R}_k) + \nabla f(\mathbf{R}_k)^T \mathbf{s} + \frac{1}{2} \mathbf{s}^T \nabla^2 f(\mathbf{R}_k) \mathbf{s} \quad (2.8)$$

Dans la méthode classique de Newton, le prochain itéré est obtenu par la minimisation de q_k . Quand le Hessien $\nabla^2 f(\mathbf{R}_k)$ est défini positif, le développement quadratique (2.8) possède un seul minimum que l'on obtient en résolvant le système linéaire ($N \times N$) défini par $\nabla^2 f(\mathbf{R}_k) \mathbf{s}_k = -\nabla f(\mathbf{R}_k)$, et le prochain itéré est alors $\mathbf{R}_{k+1} = \mathbf{R}_k + \mathbf{s}_k$, la convergence étant garantie si le point initial \mathbf{R} est suffisamment proche du minimum local \mathbf{R}^* . Dans la plupart des cas, néanmoins, cette méthode basique doit être raffinée pour permettre la convergence. Un moyen d'obtenir une convergence pour un point initial pas forcément proche du minimum local est d'utiliser les approches *line-search* et *trust-region*. La première consiste à modifier la direction de recherche pour obtenir un autre point de selle ou de "descente" pour f , quant à la seconde, elle utilise

la forme quadratique (2.8), mais contraint le nouvel itéré à rester dans le voisinage de l'itéré courant. Pour trouver le pas pour ce dernier, il suffit alors de minimiser la cible quadratique afin de rester dans son voisinage. Ces deux méthodes sont intéressantes si la variable N n'est pas très grande à cause d'un coût en N^3 . Pour cela, nous préférons une variante de ces méthodes appelée *truncated Newton methods* qui consiste à approximer le minimiseur (2.8).

Nous avons supposé, jusqu'à présent, que le Hessien était disponible, néanmoins, il est possible de montrer que tous ces algorithmes sont encore valables sans la connaissance du Hessien moyennant une approximation sur celui-ci. Deux types de méthodes utilisent cette approximation, la méthode dite *difference approximation* exploite le fait que chaque colonne du Hessien peut être approchée en prenant la différence entre deux valeurs du vecteur gradient (2.7) évalué en deux points rapprochés. Pour des Hessiens creux, il est toujours possible d'effectuer une approximation sur plusieurs colonnes du Hessien avec une seule évaluation du gradient en choisissant judicieusement ces points. La deuxième méthode est appelée *quasi-Newton methods*, et consiste à faire une approximation sur le Hessien en gardant la trace de la différence entre les gradients à chaque pas de minimisation. Cette méthode impose qu'à chaque pas, le Hessien approché représente correctement le Hessien exact et notamment contraint l'approximé à être défini positif. Nous avons noté en gras dans le texte les méthodes que nous utiliserons pour la minimisation et résumons la méthode dite *Hessian Free Truncated Newton* dans l'algorithme (**Algorithm 1**).

Enfin, nous pouvons mentionner que ce type d'approches de Newton ne sont pas les seules utilisées dans la classe des problèmes d'optimisation non contrainte. Nous pouvons citer par exemple les méthodes de gradient conjugué non linéaire. Celles-ci sont motivées par le succès des méthodes linéaires de gradient conjugué dans la minimisation de fonctions quadratiques à Hessien défini positivement. Elles utilisent des directions de recherche de plus grande pente qui combinent la recherche négative de gradient avec une autre direction choisie telle que la recherche a lieu dans une direction encore inexplorée par l'algorithme. En fait, cette propriété n'est valable que pour le cas quadratique, pour lequel le minimiseur est trouvé exactement au bout de N itérations. Pour les problèmes non linéaires, cette performance est problématique, mais ces méthodes possèdent tout de même l'avantage de ne requérir que des évaluations de gradients.

Ces méthodes numériques définies, nous allons présenter maintenant les modèles de verres développés pour l'étude des propriétés élastiques et plastiques des matériaux amorphes et ce, en présentant pour chaque modèle les protocoles de simulation ainsi que les propriétés statiques et dynamiques de ces verres.

2.2 Verre modèle : verre de Lennard-Jones

Dans cette partie, nous allons présenter le verre modèle dit verre de Lennard-Jones sur lequel une grande partie de nos travaux ont porté. Nous allons tout d'abord décrire le potentiel et les protocoles numériques de trempe nécessaires à l'obtention d'un état amorphe à température nulle. Ensuite, nous présenterons les caractéristiques en statique et en dynamique de ce verre modèle, cette dernière étude nous ayant amené à développer une étude en terme de théorie de

Algorithm 1 Hessian Free Truncated Newton algorithm

```

{Point initial sélectionné}
Initialisation :  $\eta_{size}$ ,  $TR_{size}$  (trust-region)
Calcul de f et  $g = -f'$  au point initial
loop
  if ( a convergé OU nombre maximum d'opérations f/g atteint ) then
    RETURN
  end if
  Calcul un pas  $s$  (via un Gradient Conjugué)
  Calcul la prédiction de réduction du modèle quadratique (2.8) : pred
  Calcul la réduction de l'énergie potentielle actuelle : ared
  if ( ared/pred >  $\eta_{size}$  ) then
     $\mathbf{R} = \mathbf{R} + s$ 
    Augmente  $TR_{size}$ 
    Possible répartition et réarrangement ; si c'est le cas, recalcule f
    Calcul le gradient g en ce point
  else
    if (  $TR_{size} < ||s||$  ) then
      RETURN
    end if
    Pas  $s$  rejeté : réduit  $TR_{size}$ 
  end if
end loop

```

Couplage de Modes, théorie que nous décrivons très succinctement.

2.2.1 Description du modèle et protocoles de production

Comme nous l'avons développé au début de ce chapitre, une méthode de modélisation d'un verre consiste à se donner un potentiel d'interaction et à déterminer un protocole évitant tout type de cristallisation lorsque nous effectuons une trempe en température sur notre matériau modélisé. Malheureusement, cette dernière tâche est connue pour être très délicate. En effet, il est de notoriété que des systèmes à une composante comme des sphères molles ou dures, aussi bien que Lennard-Jones, peuvent aisément cristalliser lorsque la température est diminuée en-dessous du point de fusion T_f , et par conséquent ne peuvent être utilisés pour l'étude des propriétés dynamiques et statiques proche de la transition vitreuse aussi bien qu'en-dessous de celle-ci. Un moyen naturel d'éviter une telle cristallisation est d'utiliser par exemple des mélanges binaires d'atomes de tailles différentes. Un grand nombre de simulations de Dynamique Moléculaire ont été effectuées sur de tels mélanges de liquides surfondus, au voisinage et en-dessous de T_g [31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 60, 63]. Aussi, sommes-nous plus souvent intéressés par les conséquences du désordre introduit par la dissimilitude des particules ne serait-ce que parce que de telles disparités apparaissent dans les colloïdes, systèmes

expérimentaux modèles de sphères dures couramment utilisés pour l'étude de la transition vitreuse. Suite à de récentes expériences [41] et simulations [42] sur des verres colloïdaux et fluides colloïdaux surfondus, un grand nombre d'informations ont été obtenus sur les détails microscopiques de la dynamique de particules individuelles comme la formation de clusters fortement corrélés pour les particules qui bougent le plus rapidement, avec une taille de cluster augmentant avec $(T - T_g)$ (hétérogénéités dynamiques). À cette caractéristique de la transition vitreuse, différentes approches expérimentales et numériques [43, 44] ont permis d'étudier l'impact de l'addition d'un terme d'interaction attractif (à longue portée) sur la dynamique de transition vitreuse. Il est donc évident que pour de tels verres "fragiles", la polydispersité joue un rôle crucial. Dans ces matériaux colloïdaux expérimentaux, il est difficile de dissocier dispersité en taille et dispersité en masse. L'importance de ce terme de masse a largement été étudié dans [46] où les auteurs ont étudié l'importance de cette dispersité sur la dynamique d'un système réaliste incluant de la polydispersité en taille. D'autre part, comme montré dans [45], où les auteurs ont étudié un verre de Lennard-Jones polydisperse en taille uniquement ainsi que le même verre avec polydispersité en taille et masse, l'influence de la polydispersité en masse ne modifie guère le comportement de la constante de diffusion tout comme celui de la viscosité dans la phase surfondue. En définissant la température critique $T_0^{D_i}$ comme la température pour la i ème espèce à laquelle le coefficient de diffusion D_i s'annule, ces auteurs ont pu démontrer que cette température critique augmente qualitativement à l'identique pour les deux systèmes en fonction du rayon de polydispersité moyen \bar{R}_i , avec la particularité que dans le cas d'une polydispersité uniquement en taille, cette même température est plus élevée, et ce pour toutes les valeurs de \bar{R}_i . Les auteurs conjecturent alors que cette augmentation de la température $T_0^{D_i}$ avec la taille n'est pas un effet lié à la polydispersité en masse, mais peut être ramené aux hétérogénéités dynamiques induites par la frustration géométrique. La faible pertinence du terme de polydispersité en masse nous a poussé à choisir, dans nos simulations, un terme de masse monodisperse $m \equiv 1$. Ainsi, afin de se rapprocher de ces systèmes expérimentaux tout en préservant l'absence d'ordre à longue portée en-dessous de T_g , nous nous sommes tournés nous aussi vers un potentiel modèle de type Lennard-Jones [13] faiblement polydisperse en taille de particules (Éq. 2.9), le taux de polydispersité jouant le rôle de régulateur pour la cristallisation.

$$\Phi_{LJ}(r_{ij}) \equiv \begin{cases} \varepsilon \left(\left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^6 \right) + const & , \text{ si } r_{ij} < 2r_0 \\ 0 & , \text{ sinon} \end{cases} \quad (2.9)$$

avec $r_0 = (a_i + a_j)/2^{5/6}$ et $a_{i,j}$ le diamètre des particules i et j . Notons que dans ce qui suit, toutes les quantités physiques seront exprimées en unités réduites de Lennard-Jones quand il s'agira de traiter ce genre de systèmes. Pour cela, rappelons que ces unités naturelles sont σ pour les unités de longueur, ε pour les unités d'énergie et m pour les unités de masse. Ainsi, les unités de temps seront exprimées en unités de $\tau = \sqrt{m\sigma^2/\varepsilon}$ et celles de température en unités de ε/k_B . Un taux de polydispersité trop élevé pouvant conduire à un phénomène de demixtion, nous avons choisi une faible distribution du désordre en taille dans nos systèmes, avec un diamètre moyen de particules $\sigma = \langle a_i \rangle = 1$ et une distribution aléatoire homogène des

tailles de particules entre 0.8σ et 1.2σ conduisant à un index de polydispersité de $\delta a/a \approx 0.12$ suffisant pour prévenir tout type d'ordre à longue portée [118].

Une fois donné un tel potentiel, nous avons mis en oeuvre un protocole de trempe pour nos systèmes afin de les conduire de l'état liquide à haute température vers un état amorphe à température nulle. L'état initial des configurations diffère suivant les cas 2D et 3D. Dans le premier cas, les atomes sont distribués aléatoirement dans une cellule de simulation périodique, tandis que dans le second cas, les atomes sont placés sur les sites d'un réseau cubique face centrée. Dans les deux cas, les configurations sont équilibrées dans la phase haute température ($k_B T = 1$ à 2D, $k_B T = 2$ à 3D) les laissant diffuser pendant 10^5 pas de Dynamique Moléculaire (MDS) avec un pas d'intégration $h = 0.001\tau$ dans les Éq. (2.2-2.4). Dès lors, les configurations à l'état liquide subissent une trempe en température. Là aussi, afin d'étudier deux types de refroidissement, nous avons développé un protocole dit "rapide" (uniquement utilisé à 3D) utilisant la minimisation directe par HFTN présentée dans la Section 2.1.2, et un protocole dit "lent" (utilisé identiquement à 2D et 3D). Ce dernier protocole consiste, à partir de l'état liquide, à équilibrer la configuration à une température intermédiaire ($k_B T = 1$), et à le refroidir par étapes ($k_B T = 5.10^{-1}\epsilon, 10^{-1}\epsilon, 5.10^{-2}\epsilon, 10^{-2}\epsilon, 5.10^{-3}\epsilon, 10^{-3}\epsilon$), le système subissant un vieillissement plutôt qu'une équilibration pendant 10^5 MDS à chaque étape. Finalement, l'état final à température nulle est obtenu par une minimisation par HFTN de la dernière étape de trempe. Dans toutes nos simulations, nous avons **fixé la densité** de nos systèmes de manière à ce que la **pression hydrostatique** soit la plus proche possible de **zéro dans l'état de température nulle**. Hors mentionné, ceci est une constante de nos simulations justifiant les valeurs des densités auxquelles nous nous placerons.

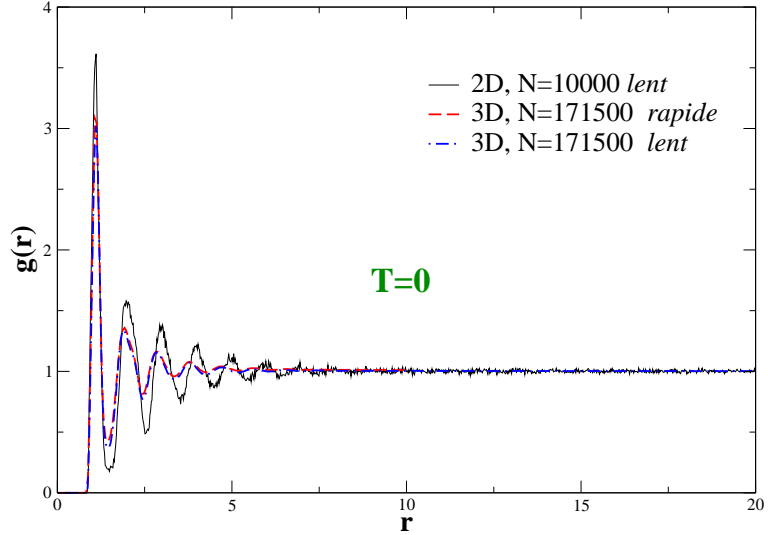
2.2.2 Propriétés statiques

Une fois le matériaux dans l'état final à $T = 0$, il est de rigueur d'effectuer quelques tests et mesures concernant ses propriétés conformationnelles. Ainsi, afin de s'assurer que le désordre introduit dans notre matériau modèle de Lennard-Jones par la polydispersité en taille des particules a été suffisant pour prévenir la cristallisation de celui-ci sous les protocoles de refroidissement utilisés, nous pouvons effectuer une mesure de l'ordre moléculaire (ou plutôt dans notre cas de son absence) via le calcul de la fonction de distribution radiale définie par :

$$\rho g(|\mathbf{r}|) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i + \mathbf{r}_j) \right\rangle \quad (2.10)$$

pour un système homogène et isotrope de densité ρ . Une telle fonction, pour nos systèmes à 2D et 3D à $T = 0$ est présentée sur la Fig. 2.3. Sur cette figure, les deux protocoles de refroidissement développés dans la Section 2.2.1 ont été utilisés : le protocole "lent" à 2D et les protocoles "rapide" et "lent" à 3D. La première chose que nous pouvons voir dans cette figure est la non-influence des vitesses de refroidissement sur l'état amorphe global de notre verre dans la limite de température nulle, les fonctions (2.10) pour ces deux protocoles se comportant qualitativement à l'identique. D'autre part, l'absence d'ordre à longue portée est là-aussi vérifié pour ces deux configurations puisque nous pouvons voir sur cette figure que passées les premières couches de voisins, les particules ne se voient plus mutuellement au-delà.

FIG. 2.3 – Fonction de distribution radiale à $T = 0$ d'un verre Lennard-Jones à 2D et 3D pour une configuration de $N = 10000$ particules à 2D et de densité $\rho = 0.925$ correspondant à une pression hydrostatique $P(T = 0) \sim 0$, et pour une configuration à 3D contenant $N = 171500$ particules sous même pression hydrostatique et de densité $\rho = 0.98$, et ce pour les deux protocoles de refroidissement “lent” à 2D et “rapide” et “lent” à 3D présentés dans la Section 2.2.1.



Notons que la fonction (2.10) peut être reliée au facteur de structure par la formule usuelle :

$$S(\mathbf{q}) = 1 + \rho \int \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r})g(r)d\mathbf{r} \quad (2.11)$$

Ainsi le premier pic de Bragg dans ce facteur de structure peut être associé à la position de la première couche de voisins r_1 dans la fonction (2.10) sur la Fig. 2.3 par la relation :

$$q_{max} = \frac{2\pi}{r_1} \simeq \begin{cases} 5.818\sigma^{-1} & , D = 2 \\ 5.845\sigma^{-1} & , D = 3 \end{cases} \quad (2.12)$$

D'autre part, comme présenté dans la Fig. 2.3, nous avons fixé les densités à $\rho = 0.925$ à 2D, et $\rho = 0.98$ à 3D nous plaçant ainsi dans un état à température nulle qui minimise la pression hydrostatique. Dans nos simulations à densité fixée et de part le protocole de Dynamique Moléculaire utilisé, nous ne pouvons contrôler cette pression au cours de notre processus de refroidissement. C'est pourquoi, un grand nombre de tests (non montrés ici) ont été effectués à différentes densités pour finalement choisir la densité appropriée pour laquelle la pression hydrostatique moyennée sur un ensemble de configurations à cette densité se rapproche le plus possible de zéro dans l'état final à $T = 0$. C'est la raison pour laquelle, dans le Tab. 2.1, les pressions hydrostatiques moyennes ne sont jamais tout à fait nulles.

Le choix de cette pression hydrostatique la plus proche possible de zéro a été initialement motivé par l'étude d'agrégats librement flottants [3, 4]. De plus, un tel choix a l'avantage de s'affranchir des effets de pression, dont l'incidence sur les propriétés vibrationnelles des solides amorphes [64]-[73] est encore mal comprise. En outre, l'effet de la pression sur les contraintes gelées dans les matériaux amorphes, mousses, granulaires et colloïdes vitreux donne cours à bon nombre d'interprétations [4, 84, 85, 86, 87, 88]. L'effet de la pression dans nos matériaux modèles étant abordé au Chap. 4, nous allons essayer de quantifier maintenant la contribution

2D, $\rho = 0.925$				3D, $\rho = 0.98$					
N	L/σ	M_{lente}	$\langle P_{lente} \rangle$	N	L/σ	M_{lente}	$\langle P_{lente} \rangle$	M_{rapide}	$\langle P_{rapide} \rangle$
200	14.708	10	0.31	500	8	3	0.632	3	0.65
500	23.255	10	0.19	4000	16	5	0.177	5	0.531
1000	32.887	10	0.24	13500	24	4	0.143	4	0.384
2000	46.51	10	0.25	32000	32	5	0.175	5	0.485
5000	73.5	20	0.29	62500	40	5	0.115	5	0.449
10000	104	20	0.23	108000	48	-	-	9	0.454
20000	147.1	2	0.44	171500	56	1	0.078	2	0.444
40000	208	10	0.27	256000	64	-	-	1	0.434

TAB. 2.1 – Pression hydrostatique moyennée sur un ensemble M à 2D et 3D à $T = 0$ en fonction de la taille pour les densités choisies $\rho = 0.925$, à 2D, et $\rho = 0.98$ à 3D, densités pour lesquelles la pression hydrostatique est la plus proche de zéro. Cette pression est aussi présentée pour les deux protocoles de refroidissement détaillés dans la Section 2.2.1, et ce uniquement pour le cas 3D (seul le protocole “lent” a été utilisé à 2D).

de ces contraintes gelées sur les propriétés statiques de nos matériaux modèles sous pression hydrostatique nulle, notamment en effectuant une première interprétation des résultats compilés dans le Tab. 2.1.

Contribution des contraintes gelées aux propriétés statiques

Dans le Tab. 2.1, les pressions sont moyennées sur un ensemble de M configurations dépendant de la taille des systèmes étudiés, et calculées pour les deux types de protocoles de refroidissement à 3D. Nous pouvons, entre autres, tirer de ce tableau une estimation de l’effet de la vitesse de trempe sur l’état de pression à température nulle, effet qui sera quantifié plus profondément dans le Chap. 3, Section 3.2, et qui apparaît ici comme diminuant systématiquement la pression de l’état à $T = 0$ des configurations ayant subi le protocole “lent” par rapport à ces mêmes configurations ayant subi le protocole “rapide”. Cet effet pousse à penser que cette dernière vitesse de trempe génère des états configurationnels plus contraints à $T = 0$, dont la conséquence apparaît dans l’étude des distributions des contraintes gelées dans nos matériaux. Aussi, avant d’entrer dans les détails, définissons ce que nous entendons par contraintes gelées.

Étant donnée l’énergie potentielle d’un système dont les particules interagissent sous l’effet d’un potentiel de paire $\Phi(r_{ij})$ à $T = 0$, r_{ij} étant la distance interparticulaire entre les particules (i, j) , cette énergie $E_p = \sum_{\langle i, j \rangle} \Phi(r_{ij})$, peut s’écrire comme la somme des énergies E_{ij} entre les paires de particules $\langle i, j \rangle$, et $E_p = \sum_{\langle i, j \rangle} E_{ij}$. Suite à un déplacement \mathbf{u} par rapport à leur position d’équilibre, la variation d’énergie dans l’état à température nulle s’exprime alors comme :

$$\delta E_{ij} \approx \frac{1}{2} c_{ij} [\delta r_{ij} \cdot \mathbf{n}_{ij}^{\parallel}]^2 + \frac{t_{ij}}{4r_{ij}} [\delta r_{ij} \cdot \mathbf{n}_{ij}^{\perp}]^2 \quad (2.13)$$

où $t_{ij} \equiv \partial\Phi(r_{ij})/\partial r_{ij}$ est appelée composante de contrainte gelée, $c_{ij} \equiv \partial^2\Phi(r_{ij})/\partial r_{ij}^2$ est la composante de raideur, $\underline{n}_{ij}^{\parallel}$ est le vecteur directeur parallèle à la direction du lien (i, j) et $\underline{n}_{ij}^{\perp}$ est le directeur perpendiculaire à $\underline{n}_{ij}^{\parallel}$, et $\underline{\delta}r_{ij}$ est le déplacement de (i, j) par rapport à leur position d'équilibre.

2D, $\rho = 0.925$			
N	L/σ	$\langle r_{ij}t_{ij} \rangle_{lent}$	$\langle r_{ij}^2 c_{ij} \rangle_{lent}$
500	23.255	-0.0565	32.567
1000	32.887	-0.0718	32.859
2000	46.51	-0.077	32.914
5000	73.5	-0.0895	33.128
10000	104	-0.0694	32.910
20000	147.1	-0.11	33.441
40000	208	-0.11	33.344

3D, $\rho = 0.98$					
N	L/σ	$\langle r_{ij}t_{ij} \rangle_{lent}$	$\langle r_{ij}^2 c_{ij} \rangle_{lent}$	$\langle r_{ij}t_{ij} \rangle_{rapide}$	$\langle r_{ij}^2 c_{ij} \rangle_{rapide}$
4000	16	-0.222	21.815	-0.0667	22.525
13500	24	-0.0133	21.586	-0.0486	22.233
32000	32	-0.0219	21.819	-0.0612	22.424
62500	40	-0.0145	21.701	-0.0575	22.381
171500	56	-0.0097	21.624	-0.052	22.297

TAB. 2.2 – Contraintes gelées $\langle r_{ij}t_{ij} \rangle$ et couplages de raideurs $\langle r_{ij}^2 c_{ij} \rangle$ à 2D en fonction de la taille L à $T = 0$ pour le protocole lent, et à 3D en fonction de la taille L et le type de protocole de refroidissement.

Pour quantifier l'effet de la vitesse de trempe sur l'état de pression à température nulle présenté dans le Tab. 2.1, nous mesurons les valeurs moyennes des t_{ij} et c_{ij} mis à la même dimension, par les expressions $\langle r_{ij}t_{ij} \rangle$ et $\langle r_{ij}^2 c_{ij} \rangle$ à 2D et 3D, où la moyenne $\langle \cdot \rangle$ est une moyenne sur les particules et l'ensemble M (cf. Tab.2.1), et ce, en fonction du protocole de refroidissement. Ces résultats sont présentés dans le Tab. 2.2. À 2D, où seul le protocole de type "lent" a été mis en oeuvre, nous remarquons que quelle que soit la taille des systèmes considérés, les valeurs moyennes $\langle r_{ij}^2 c_{ij} \rangle \gg \langle r_{ij}t_{ij} \rangle$, les contraintes gelées ayant donc une contribution moindre à l'état à température nulle que les raideurs. À 3D, nous pouvons comparer l'effet de la vitesse de trempe sur ces observables en notant que pour le protocole "lent" les contraintes gelées moyennes $\langle r_{ij}t_{ij} \rangle$ sont systématiquement de trois à quatre fois plus faibles que celles pour le protocole "rapide". Or, la pression étant calculée par le théorème du viriel, il est alors tout à fait naturel que cette pression hydrostatique à température nulle soit supérieure pour le protocole "rapide" à celle pour le protocole "lent". En outre, ces effets mettent en avant la question de la contribution des contraintes gelées au développement (2.13) de l'énergie dans l'état

de température nulle [84, 85, 86, 87]. Il a été en effet argumenté par Alexander [84] que les propriétés mécaniques et rhéologiques des matériaux amorphes ne peuvent être correctement interprétées sans prendre en compte l'état de référence de contraintes gelées. Ce que nous montrons ici, au contraire, mettrait plutôt en évidence le fait que ces contraintes gelées joueraient un rôle, certainement, mais ne seraient pas uniquement responsables des propriétés mécaniques et rhéologiques particulières de ces solides amorphes.

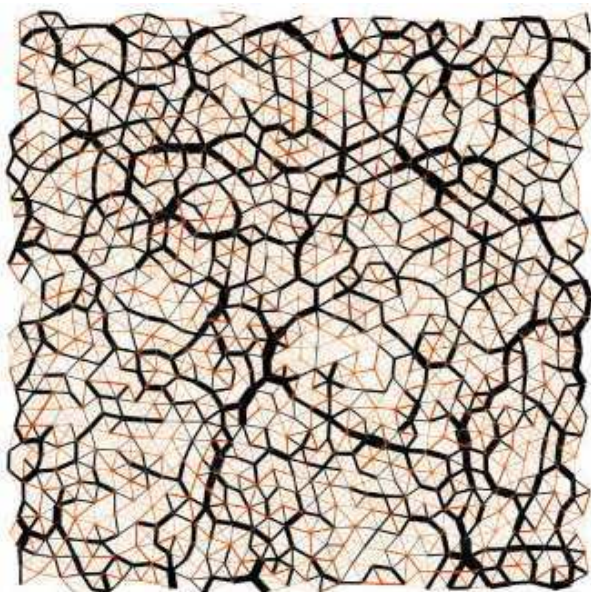


FIG. 2.4 – Représentation du réseau de forces gelées t_{ij} dans un verre Lennard-Jones homogène 2D à $T = 0$ contenant $N = 1000$ particules dans une boîte de simulation périodique. L'épaisseur des traits est proportionnelle à l'intensité de la force interparticulaire, rouge pour les forces attractives, noir pour les forces répulsives.

En fait, il faut noter que dans cet état amorphe athermique, la quantité pertinente est bien le désordre positionnel, comme montré sur la Fig. 2.4, et non les contraintes gelées (t_{ij}) indépendamment des composantes de raideurs (c_{ij}). Sur cette figure, en effet, choisir conventionnellement pour la représentation les t_{ij} , les c_{ij} aussi bien que la trace des éléments de sous-matrices blocs $(d) \times (d)$ hors-diagonale de la matrice dynamique ¹ [88] donnés par $m_{ij} = \sum_{\alpha} M_{i\alpha, j\alpha} \equiv t_{ij}/r_{ij}(1-d) - c_{ij}$, où d est la dimension, ne changerait rien tout du moins au niveau visuel. La Fig. 2.4 représente la structure du réseau de forces t_{ij} et montre notamment que ce réseau est fortement inhomogène mais isotrope à large distance, le tout étant à l'équilibre mécanique. Notons que dans ces matériaux vitreux, deux particules (i, j) ne sont pas forcément à un minimum du potentiel (2.9) pour lequel $t_{ij} = 0$, d'où ces liens de forces non nulles qui apparaissent sur la Fig. 2.4. Néanmoins, nous montrons sur la Fig. 2.5, qui représente l'histogramme à 2D et 3D des contraintes gelées, qu'au pic en $t_{ij} = 0$ est associée la relaxation de contrainte d'équilibre $r_{ij} = r_0$, où r_0 est le minimum du potentiel (2.9), une grande majorité des particules ayant réussi (et ce quelque soit le protocole de trempe, cf. insert partie droite de la Fig. 2.5) à minimiser leur

¹L'expression de la matrice dynamique sera dérivée dans le Chap. 3, Section 3.1. Elle est reliée à l'expression (2.13), et elle découle du développement de l'énergie $E_p = \sum_{(i,j)} \Phi(r_{ij})$ pour un déplacement \mathbf{u} au second ordre du Hessien comme $\delta E_p = \frac{1}{2} \mathbf{u}^\dagger \cdot \underline{\mathbf{M}} \cdot \mathbf{u}$, où $\underline{\mathbf{M}}$ est la matrice dynamique $(dN) \times (dN)$, d étant la dimension et N le nombre de particules. Ses éléments sont donnés par $-r_{ij}^2 M_{i\alpha, j\beta} = r_{ij} t_{ij} (\delta_{\alpha\beta} - n_{\alpha} n_{\beta}) + r_{ij}^2 c_{ij} n_{\alpha} n_{\beta}$ et vérifient la règle de somme liée à l'invariance par translation $M_{i\alpha, i\beta} = -\sum_j M_{i\alpha, j\beta}$.

énergie. En revanche, contrairement aux distributions des forces dans les matériaux granulaires (de type exponentielle) [85], les tensions dans nos systèmes suivent une distribution gaussienne à 2D, aussi bien qu'à 3D, du moins pour des systèmes de suffisamment grande taille, nous y reviendrons. Nous comprenons ainsi l'existence de forces répulsives de grande intensité sur la Fig. 2.4 à 2D se situant dans la queue de la distribution.

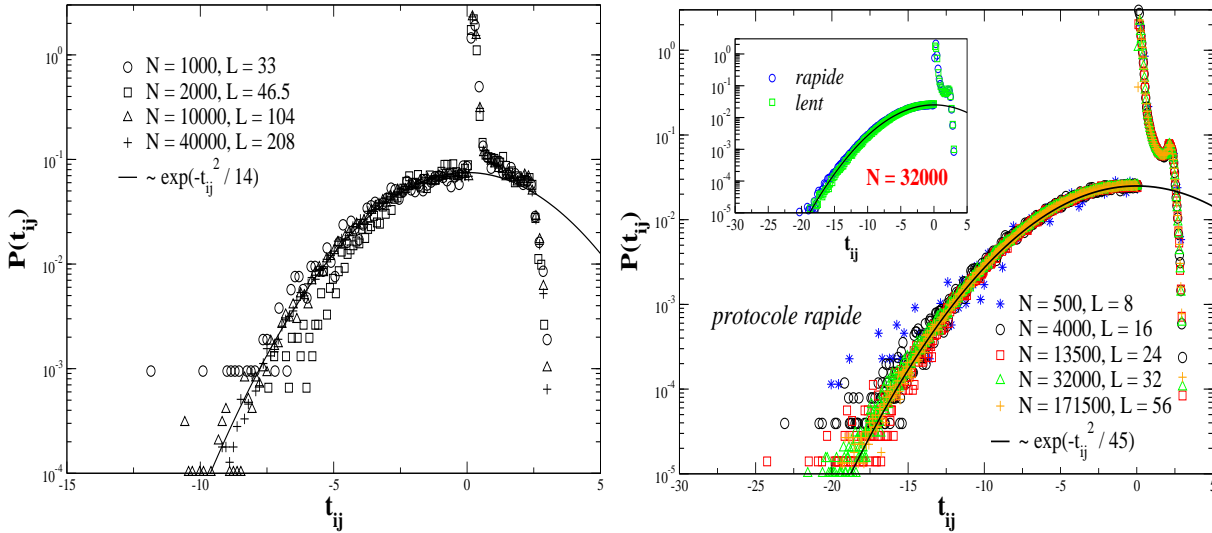


FIG. 2.5 – **Gauche** : Histogramme des contraintes gelées t_{ij} à 2D en fonction de la taille L . **Droite** : Même histogramme à 3D en fonction de la taille L pour le protocole “rapide”. Insert : histogramme pour une taille $L = 32$ pour les protocoles “lent” et “rapide”.

Nous pouvons aussi noter l'effet de taille finie qui apparaît dans ces distributions pour des tailles de systèmes $L < 40\sigma$ à 2D et $L < 24\sigma$ à 3D, pour lesquelles la queue de ces distributions tend vers une exponentielle. Cet effet est beaucoup plus apparent lorsque nous étudions le même type d'histogramme, cette fois-ci pour les éléments m_{ij} cités plus haut. Nous avons représenté ces histogrammes sur la Fig.2.6 à 2D et 3D sur laquelle nous voyons en effet que la queue des distributions, qui correspond aux contacts les plus rigides, va en augmentant pour des tailles de systèmes inférieures à celles susnommées, effet de taille finie que nous quantifierons là aussi plus loin notamment par l'étude du spectre de vibration de ces matériaux (Chap. 3 Section 3.3).

Après avoir abordé la distribution des contraintes gelées et constantes de raideurs, nous avons noté précédemment l'existence de t_{ij} de grande amplitude dans le réseau de forces gelées de la Fig. 2.4. Une brève inspection visuelle pousserait à prédire l'existence de chaînes de forces, notamment reliant ces fortes tensions (notons encore qu'il en serait de même pour les c_{ij} ou m_{ij}). Nous avons essayé d'analyser les possibles corrélations entre ces chaînes de forces putatives et leur structure fractale dans le but d'en extraire une telle longueur caractéristique. Pour cela, nous nous sommes attachés à étudier la statistique de répartition des t_{ij} les plus répulsives ainsi que des c_{ij} les plus attractives (ces dernières se comportant statistiquement de la même manière, nous ne présenterons que les résultats pour les t_{ij}). Pour cela, nous avons tout d'abord sélectionné les interactions répulsives $t_{ij} < t_u$, où le seuil t_u variera suivant les fonctions de corrélation étudiées.

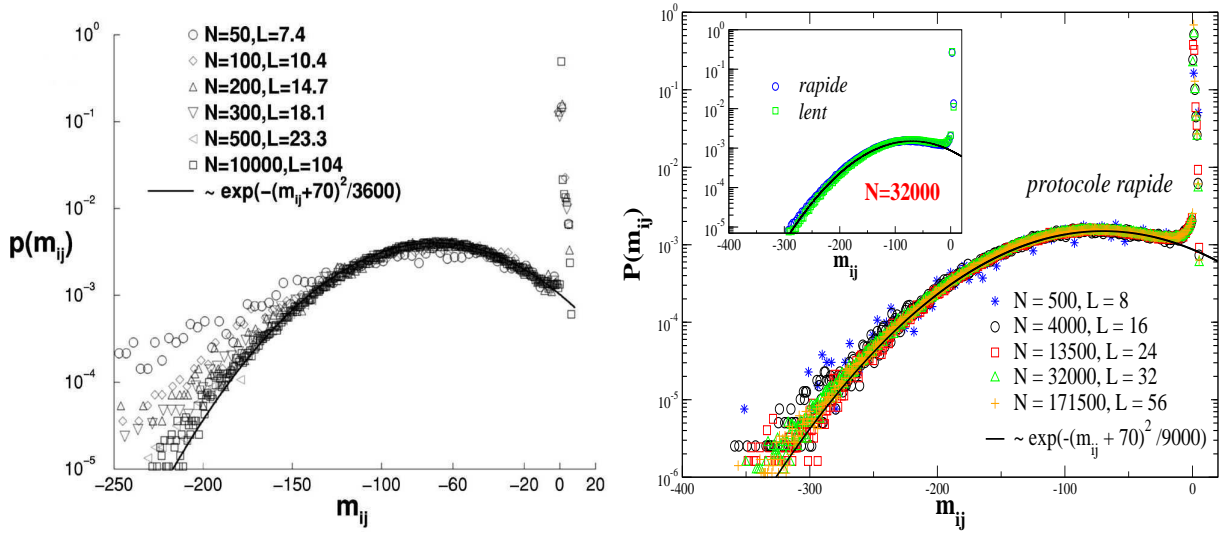


FIG. 2.6 – **Gauche** : Histogramme des éléments de sous-matrices blocs hors-diagonale de la matrice dynamique $m_{ij} \equiv t_{ij}/r_{ij}(1-d) - c_{ij}$ avec $d = 2$ en fonction de la taille L . **Droite** : Même histogramme à 3D ($d = 3$) en fonction de la taille L pour le protocole “rapide”. Insert : histogramme pour $L = 32$ comparant les deux types de protocoles “rapide” et “lent”.

En premier lieu, nous avons essayé de trouver une fonction de corrélation permettant de quantifier la probabilité de suivre un ensemble de liens vérifiant la condition de seuil ci-dessus afin d’éclaircir l’effet visuel de chaînes de forces apparaissant sur la Fig. 2.4. Une telle fonction peut être obtenue en se donnant une famille de fonctions de corrélation orientationnelles $\langle \cos^2(\tau) \rangle$, où τ décrit soit l’angle entre les directeurs n_i et n_j des liens i et j (sphères dans la Fig. 2.7 gauche), soit l’angle entre le directeur n_i du lien i et la direction n_{ij} entre les liens i et j (carrés dans la Fig. 2.7 gauche). Notons sur la Fig. 2.7 que la différence entre ces deux méthodes est très faible, les corrélations disparaissant au bout de six oscillations dans les deux cas. Sur cette figure, pour plus de clarté, seule une valeur du seuil $t_u = -3$ a été présentée, le comportement de cette fonction de corrélation étant relativement peu différent pour une autre valeur de ce seuil. Nous voyons que l’enveloppe de ces oscillations décroît exponentiellement avec une longueur caractéristique de l’ordre de la distance interparticulaire. Ainsi, même si des chaînes de forces semblent apparaître sur la Fig. 2.4, statistiquement, ces régions rigides ne sont pas corrélées sur une distance caractéristique, résultat qui met en commun nos systèmes avec les matériaux granulaires [124].

En deuxième lieu, nous nous sommes attachés à essayer de décrire la structure fractale du réseau de forces répulsives t_{ij} en utilisant la méthode de *box-counting statistics*. Cette méthode consiste à compter le nombre de boîtes de taille b nécessaires pour couvrir tous les liens interparticulaires portant une tension $t_{ij} < t_u$. Pour les tailles b les plus petites, on s’attend à ce que la dimension de recouvrement fractale tende vers zéro puisque chaque boîte contient au moins un lien. À l’inverse, pour les b très grands devant la distance interparticulaire moyenne, cette dimension fractale doit tendre vers la dimension réelle, i.e. $d_f = 2$. La loi de puissance $d_f = 1$ relie ces deux régimes et exprime le fait que des liens vérifiant le seuil $t_{ij} < t_u$ s’organisent en

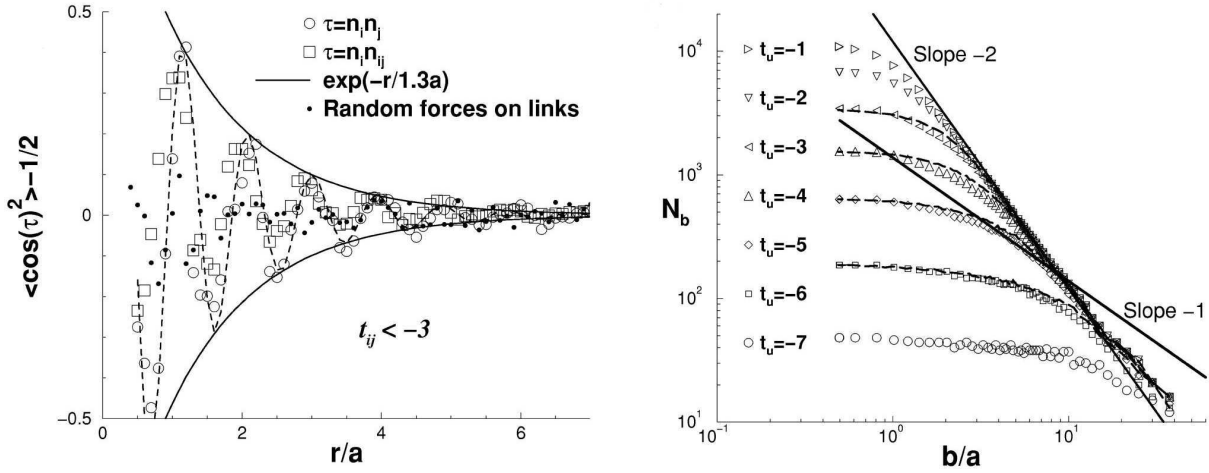


FIG. 2.7 – **Gauche** : Fonction de corrélation orientationnelle $\langle \cos^2(\tau) \rangle_{-1/2}$ des chaînes de forces répulsives d’amplitude inférieure au seuil $t_u = -3$, dans un verre Lennard-Jones 2D. τ décrit soit l’angle entre les directeurs n_i et n_j des liens i et j (cercles), soit l’angle entre le directeur n_i du lien i et la direction n_{ij} entre les liens i et j . L’enveloppe décroît exponentiellement avec une longueur caractéristique de l’ordre de la distance interparticulaire. Les points correspondent à un réseau artificiel de forces obtenu en distribuant aléatoirement les tensions entre les particules existantes. La sinusoïde en pointillé est un guide visuel. **Droite** : Nombre de boîtes N_b de taille b nécessaires pour recouvrir les $t_{ij} < t_u$. Le calcul sur nos verres ne diffère que très peu du calcul effectué sur la même méthode de distribution aléatoire des tensions (lignes en pointillés) de la figure de gauche. Nous avons représenté les lois de puissance -2 représentant une structure compacte à 2D, et -1 correspondant à une structure de type chaîne.

structure de type chaîne pour une certaine distance typique qui dépend du seuil t_u . Ainsi, cette distance augmente quand l’on considère des contacts de plus en plus rigides, c’est-à-dire quand t_u diminue. Cette méthode, en revanche, ne fournit pas une plage de valeurs finies de b pour cette dimension fractale $d_f = 1$, c’est-à-dire, ne donne pas une longueur caractéristique pour les chaînes de forces.

Pour résumer, nous avons étudié, dans cette partie, la dépendance en vitesse de trempe des pressions hydrostatiques à $T = 0$ pour nos matériaux à 2D et 3D et avons montré que les contraintes gelées étaient la cause de la différence de pression moyenne entre le même ensemble de configurations ayant subi les deux protocoles “lent” et “rapide”. Nous avons quantifié la contribution des contraintes gelées dans le développement de l’énergie à température nulle et avons montré qu’il existe une forte dispersion des éléments de la matrice dynamique, i.e. des coefficients élastiques. Cependant, notons, comme nous l’avons montré, que la contribution des contraintes gelées n’est pas plus importante que celle des raideurs, seul compte le désordre positionnel. Le rôle des contraintes gelées a été abordé dans la caractérisation des propriétés structurales des configurations à 2D via l’étude des corrélations de chaînes de forces répulsives. Le résultat de cette étude montre qu’il existe de telles structures de type chaînes de

forces sans pour autant faire apparaître une longueur caractéristique dans ces chaînes supérieure à la distance interparticulaire moyenne.

2.2.3 Propriétés dynamiques : Théorie de Couplage de Modes

La théorie de couplage de modes (MCT) tente de décrire la dynamique de liquides surfondus à des températures proches de la transition vitreuse T_g moyennant un certain nombre d'hypothèses sur l'homogénéité du matériaux vitreux étudié. Cette théorie est reconnue comme étant particulièrement adaptée aux systèmes vitreux dits "fragiles", et prédit une singularité, comme étant la représentation d'une anomalie dans la dynamique de ces systèmes, à une température T_c supérieure à celle de la transition vitreuse T_g [142]. Dans la plupart des processus de ralentissement critique liés à la transition vitreuse, une des raisons essentielles pour un tel ralentissement est la divergence du facteur de structure aux petits vecteurs d'onde. Quand un liquide est refroidi, son facteur de structure devient de plus en plus structuré, son premier pic (i.e. premiers voisins) devenant plus prononcé. D'autre part, il a été montré dans [135] qu'une divergence dans le facteur de structure à vecteur d'onde fini, peut conduire à une divergence correspondante dans les temps de relaxations structurelles. En fait, un tel pic n'apparaît pas clairement dans les expériences et simulations lorsque T diminue, ce pic n'augmentant que très modérément avec la diminution de T . Ce fût Geszti [136] qui développa pour la première fois un mécanisme théorique appelé "effet retour de viscosité" qui permet d'expliquer une si faible augmentation par un accroissement très grand de la viscosité. L'idée d'un tel processus consiste en trois étapes qui contribuent à cet "effet retour". Le premier point est de relier la viscosité à la fonction d'autocorrélation des contraintes via la formule classique de Green-Kubo, i.e. $\eta \sim \int_0^\infty \langle \sigma(t)\sigma(0) \rangle dt$. Ensuite, un formalisme operatoriel de projection des fonctions de corrélations développé par Mori-Zwanzig [137] permet de relier la décroissance de cette fonction d'autocorrélation à celle de densité-densité (facteur de structure dynamique), i.e. $\langle \sigma(t)\sigma(0) \rangle \sim \langle \rho_q(t)\rho_q(0) \rangle$. Enfin, en supposant un comportement diffusif pour $\langle \rho_q(t)\rho_q(0) \rangle \sim \exp(-Dq^2t)$, la boucle de retour est fermée via l'expression de la constante collective de diffusion reliée à la viscosité par la relation de Stokes-Einstein $D \sim 1/\eta$. Le résultat est une équation non-linéaire pour la viscosité η avec des coefficients qui peuvent être reliés au facteur de structure dynamique du liquide. Cette théorie a été raffinée par Bengtzelius, Götze et Sjolander [138] en utilisant le formalisme de l'équation de Langevin Généralisé qui impose de choisir une variable de dynamique lente et d'écrire une telle équation pour cette variable. Un choix naturel de variable pour l'étude de la dynamique lente de ralentissement de la relaxation structurelle peut être les composantes de Fourier de la densité microscopique ρ_q et du moment de densité j_q . Dans cette théorie, l'application du formalisme de projection de Mori-Zwanzig conduit à une équation intégral-différentielle pour la fonction de corrélation normalisée $\phi(q,t) = \langle \rho_q(t)\rho_{-q}(0) \rangle / NS(q)$, où $S(q)$ est le facteur de structure du fluide :

$$\ddot{\phi}(q,t) + \Omega_0(q)\dot{\phi}(q,t) + \int_0^t M(q,t-s)\dot{\phi}(q,s)ds = 0 \quad (2.14)$$

avec $\Omega_0(q) = q^2 k_B T / m S(q)$, la fréquence de vibration. Dans le schémas de couplage de modes, les variables bi-linéaires d'intérêts sont les produits de densités, conduisant à une contribution

“couplage de modes” de la forme :

$$M^{MC}(q, t) = \int d^3 q' V(q, q') \phi(q', t) \phi(q - q', t) \quad (2.15)$$

où les vertex $V(q, q')$ sont donnés dans [138]. Ces vertex sont des fonctions croissantes du facteur de structure du fluide, conduisant donc à leur augmentation quand la densité augmente ou la température diminue. Dans [139, 140], le traitement complet de ces équations couplées pour les vecteurs d'ondes conduit aux résultats suivants. Soient une température critique T_c pour laquelle le facteur de structure devient suffisamment grand pour induire une transition ergodique ($T > T_c$) vers non-ergodique ($T < T_c$) dans le comportement de $\phi(q, t)$, un paramètre $\varepsilon = (T - T_c)/T_c$ et $f(q)$ la limite aux temps longs de $\phi(q, t)$ pour $T < T_c$. La relaxation de $\phi(q, t)$ peut alors être décrite par les trois étapes successives :

- une relaxation rapide sur l'échelle de vibration microscopique $\Omega_0(q)^{-1}$
- une relaxation β sur une échelle de temps $\tau_\varepsilon \sim \varepsilon^{-1/2a}$ (nous verrons comment calculer l'exposant a plus loin). Dans cette phase de relaxation, $\phi(q, t)$ suit la propriété de factorisation $\phi(q, t) = f(q) + \varepsilon^{1/2} e(q) G(t/\tau_\varepsilon)$. La fonction $e(q)$ décrit la dépendance spatiale de cette relaxation β , et sa transformée de Fourier $e(r)$ possède un comportement à courte portée. La fonction $G(x)$ se comporte comme $\sim x^{-\alpha}$ aux petits x et $G(x) \sim -x^b$ aux grands x et $T > T_c$.
- une relaxation α sur une échelle de temps $\tau'_\varepsilon \sim \varepsilon^{-1/2a-1/2b}$. Dans ce régime $\phi(q, t) = F_q(t/\tau'_\varepsilon)$ où F_q est une fonction dépendant de q et qui tend vers le comportement aux temps longs de la phase de relaxation β , et décroît aux temps longs comme une exponentielle étirée. Le temps de relaxation τ'_ε contrôle le comportement des coefficients de transports proche de T_c faisant diverger par exemple la viscosité comme τ'_ε proche de T_c .

Dans nos simulations, le choix de la fonction $\phi(q, t)$ s'est porté [141, 142, 156, 157] sur la transformée de Fourier spatiale de la fonction de Van Hove donnée par :

$$G(\mathbf{r}, t) = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{j,k=1}^N \delta[\mathbf{r} + \mathbf{r}_j(0) - \mathbf{r}_k(t)] \right\rangle \quad (2.16)$$

pour $q = q_{max}$ (cf. équation 2.12) et pour le cas $j = k$ dans la somme. Ce cas particulier est appelé “autopartie” de la fonction de Van Hove, nommée $G_s(\mathbf{r}, t)$ et mesure les corrélations de positions d'une particule à différents instants t . La transformée de Fourier spatiale de cette fonction est appelée Fonction de Diffusion Incohérente (ISF) et s'exprime par :

$$F_s(q, t) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \langle e^{i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_j(0)]} \rangle \quad (2.17)$$

qui quantifie essentiellement la dynamique d'une particule “marquée” dans sa cage de voisins et comment celle-ci s'en échappe aux temps longs. Compte tenu de ce que nous avons présenté sur la MCT, celle-ci prédit donc que cette fonction (2.17) exhibe 4 régimes distincts en fonction du logarithme du temps de mesure. Le premier régime est le régime ballistique pendant lequel la particule évolue librement dans la matrice vitreuse (aux temps très courts, de l'ordre de

10^{-2} ps. Le deuxième régime qui suit immédiatement le régime ballistique exhibe le caractère vibrationnel des particules (pour $t \sim 10^{-1}$ ps), régime dominant pour $T \gg T_c$, au court duquel la particule vibre dans sa cage de voisins. Pour des temps $t \geq 10^{-1}$ ps, ce mouvement de vibration est amorti et les particules commencent à s'échapper de leur cage de voisins. Cette dynamique constitue le troisième régime que l'on appelle **relaxation** β , qui est en fait le tout début du régime dit de relaxation structurelle appelé **relaxation** α . Dans ce dernier régime, les particules quittent complètement leur cage de voisins. Sur la fonction de corrélation (2.17), ceci se voit par un plateau aux temps intermédiaires, de longueur augmentant rapidement avec la diminution de la température, repoussant le régime de relaxation α aux temps très grands. Sur la Fig. 2.8 sont présentées les quantités dynamiques pertinentes pour l'étude d'applicabilité de la MCT dans nos systèmes 2D.

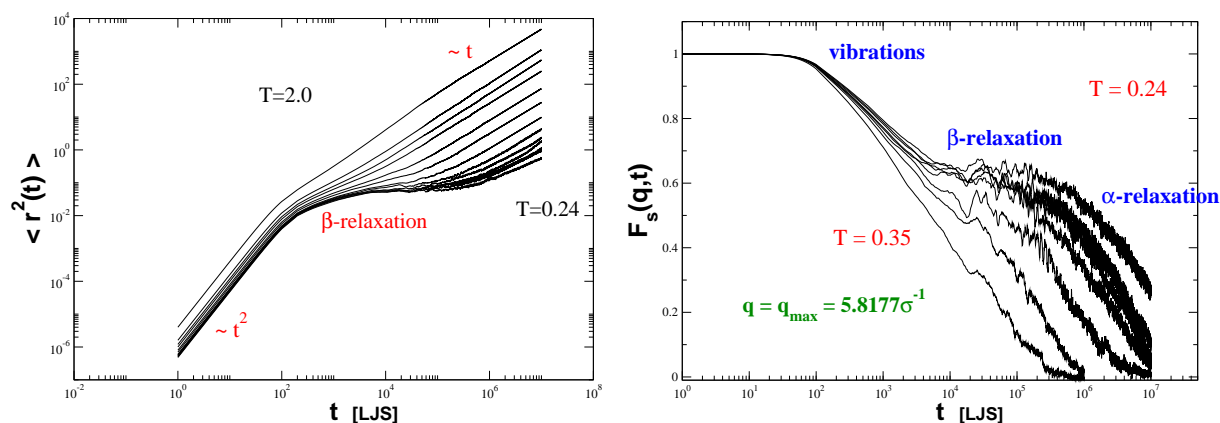


FIG. 2.8 – **Gauche** : Déplacement carré moyen $\langle r^2(t) \rangle = N^{-1} \sum_{i=1}^N \langle |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \rangle$ (MSD) d'une particule témoin en fonction du temps de simulation et de la température à 2D. Nous voyons aux temps courts un déplacement ballistique de la particule, i.e. $\mathbf{r}_i(t) \approx \mathbf{r}_i(0) + \dot{\mathbf{r}}_i \cdot t$ et le MSD est alors proportionnel à t^2 . Aux temps longs, le mouvement est diffusif et $\langle r^2(t) \rangle \propto t$ et permet entre autre d'obtenir la valeur de la constante globale de diffusion par la relation d'Einstein $\lim_{t \rightarrow \infty} \langle r^2(t) \rangle / 6t = D$. Ces deux régimes sont aussi montrés à des températures plus basses pour lesquelles nous voyons apparaître un régime supplémentaire pour lequel le MSD ne change pas sur un temps couvrant plusieurs décades. La raison microscopique est que la particule est confinée dans sa cage de voisins et met un temps très long pour s'en échapper et commencer à diffuser. La dynamique dans cette phase est appelée la relaxation β dans la théorie MCT. **Droite** : Fonction de Diffusion Incohérente (2.17) dans les différents régimes discutés dans le texte en fonction de la température et pour un vecteur d'onde $q = |\mathbf{q}|$ correspondant au premier pic de Bragg dans le facteur de structure (cf. équation 2.12).

Nous allons maintenant utiliser les résultats de la MCT présentés précédemment afin d'étudier l'applicabilité de la théorie de couplage de modes dans nos systèmes. Nous nous concentrons sur l'étude de la dynamique de transition vitreuse dans nos verres Lennard-Jones modèles à 2D et montrerons la nécessité de développer une étude en terme d'hétérogénéités dynamiques pour comprendre cette dynamique.

MCT dans la phase de relaxation α

Un des résultats de la MCT dans le régime de relaxation α pour la fonction (2.17) est le principe de **superposition des temps et températures** qui prédit que tout corrélateur peut s'écrire sous la forme :

$$\phi(q, t) = F_q \left(\frac{t}{\tau(T)} \right) \quad (2.18)$$

où $\tau(T)$ est un temps typique pour la décroissance de la fonction de corrélation et F_q est une fonction maîtresse convenablement approximée par la forme d'exponentielle étirée de Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) aux temps longs :

$$F_q(t) = A \exp [-(t/\tau(T))^\beta] \quad (2.19)$$

L'exposant β est appelé *exposant d'étirement* de la relaxation α . La définition de $\tau(T)$ est purement arbitraire mais conventionnellement donnée par $\phi(q, \tau(T)) \equiv e^{-1}$. Il faut noter que ce principe de superposition n'est valable que juste au-dessus de la température de couplage de mode T_c .

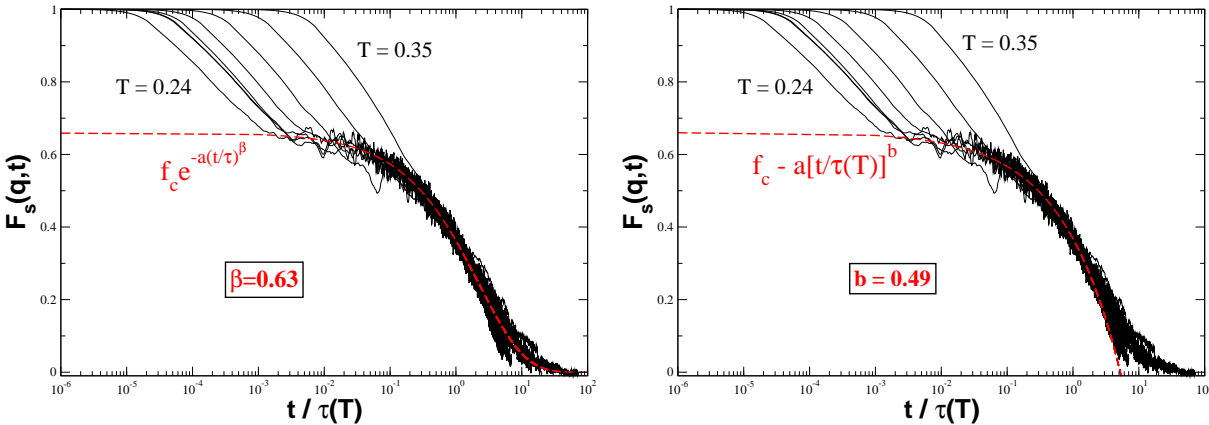


FIG. 2.9 – **Gauche** : ISF (2.17) en fonction de $t/\tau(T)$ avec un ajustement à l'aide de la forme KWW (2.19) dans le régime de relaxation α . L'ajustement correct montre que la MCT est valable dans ce régime avec un exposant d'étirement $\beta = 0.63$. **Droite** : Même fonction que celle de la figure de gauche mais cette fois-ci avec un ajustement valable dans le régime de relaxation β en suivant la propriété de factorisation (2.21). Là encore, l'ajustement correct montre que la MCT est valable dans ce régime de relaxation avec un exposant de von Schweidler $b = 0.49$.

Si la MCT est valable, il faut donc que les courbes de la Fig. 2.8 droite se superposent toutes et vérifient l'ajustement donné par (2.19). Nous avons fait un tel ajustement sur la Fig. 2.9 gauche ce qui nous a donné une valeur pour l'exposant de relaxation structurelle $\beta = 0.63$. De plus, comme nous l'avons présenté plus haut, dans la phase de relaxation α ce principe de superposition conduit à une loi d'échelle pour le temps de relaxation structurel $\tau(T)$, uniquement si T est très proche de T_c par valeurs supérieures. Cette relation est donnée par :

$$\tau(T) \propto (T - T_c)^{-\gamma} \quad (2.20)$$

avec l'exposant γ universel pour le système, i.e. indépendant du corrélateur étudié. Ainsi, dans cette phase de relaxation les propriétés de transport comme le coefficient global de diffusion sont entièrement décrites par le comportement de $\tau(T)$, cette dépendance étant attendue pour ce dernier coefficient comme étant en $1/\tau(T)$. Dans le but de vérifier la validité de cette approche, nous avons tracé dans l'insert de la Fig. 2.10 le produit $D(T) \cdot \tau(T) \equiv cste$ en fonction de la température. Nous remarquons alors que ce produit augmente continuellement quand la température diminue nous faisant penser [157] que la proportionnalité $D \propto \tau^{-1}$ ne tient pas près de T_c ou à plus basse température pour nos systèmes. Une des raisons qui explique un tel comportement est liée à l'existence **d'hétérogénéités dynamiques**, i.e. *la cage que chaque particule voit change (dans l'espace réel) de manière significative d'une particule à une autre ce qui a pour effet que le temps de sortie de la cage dépend fortement de la particule.*

MCT dans la phase de relaxation β

Dans cette phase, nous nous plaçons sur des échelles de temps proches du plateau de la Fig.2.8 droite pour laquelle la MCT prévoit ce que l'on appelle la **propriété de factorisation**. Cette propriété énonce que proche du plateau, toute fonction de corrélation temporelle $\phi_A(q, t)$ d'une observable A se factorise sous la forme :

$$\phi_A(q, t) = \phi_A^c + h_A G(t) = \phi_A^c - h_A t^b + \dots \quad , \text{ aux grands } t \quad (2.21)$$

où la fonction $G(t)$ ne dépend pas de l'observable A et b est appelé l'exposant de von Schweidler lui aussi indépendant de A et par conséquent universel pour le système étudié. Pour obtenir cet exposant, nous faisons un ajustement de la loi (2.21) sur la Fig. 2.9 droite et obtenons $b = 0.49$. Cet exposant obtenu, nous utilisons une autre prédiction de la MCT qui relie de façon biunivoque les exposants γ de la relaxation α et b de la relaxation β via la détermination d'un paramètre a obtenu en résolvant l'équation :

$$\frac{\Gamma^2(1+b)}{\Gamma(1+2b)} = \frac{\Gamma^2(1-a)}{\Gamma(1-2a)} \quad (2.22)$$

où $\Gamma(x) = \int_0^\infty t^{x-1} e^{-t} dt$, et en insérant la valeur de a dans la relation :

$$\gamma = \frac{1}{2a} + \frac{1}{2b} \quad (2.23)$$

pour calculer γ . Par cette méthode, en utilisant la valeur de $b = 0.49$, nous obtenons $\gamma = 2.74$ à comparer avec la valeur calculée à partir de l'équation (2.20) qui est $\gamma = 2.5$, ce qui est en relativement bon accord.

Pour résumer, la théorie de couplage de modes, même si elle décrit globalement le ralentissement critique proche de la température T_c , ne prédit pas correctement le comportement de la constante de diffusion, laissant supposer que la dynamique lente dans nos matériaux vitreux est dominée par l'existence de fluctuations spatiales hétérogènes qui ne sont pas prises en compte

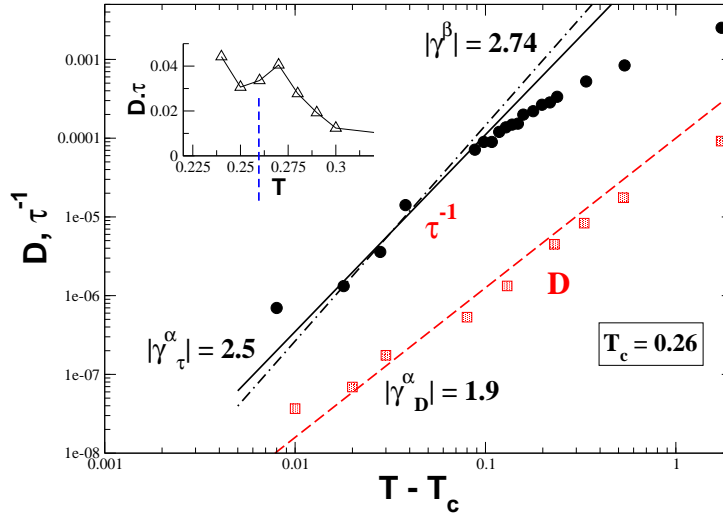


FIG. 2.10 – Loi d’échelle pour le temps de relaxation $\tau(T)$ en fonction de la distance à la température critique de couplage de modes $T_c = 0.26$ pour notre verre modèle 2D, et ce pour deux méthodes différentes : (I) par l’équation (2.20) valable dans le régime de relaxation α conduisant à une valeur de l’exposant $\gamma_I = 2.5$, et (II) par les relations (2.22,2.23) valables dans le régime de relaxation β donnant $\gamma_{II} = 2.74$. Nous avons tracé sur ce même graphique la constante de diffusion $D(T)$ dans le régime α obtenue d’après la Fig. 2.8. Cette constante doit varier avec T comme $D(T) \propto \tau^{-1} \sim (T - T_c)^{\gamma_{II/III}}$. L’exposant mesuré $\gamma_D = 1.9$ diffère grandement des valeurs obtenues pour $\gamma_{I/II}$. **Insert** : Pour confirmer cette mauvaise prédiction de la théorie de couplage de modes, nous traçons en fonction de T le produit $D(T)\tau(T)$ qui devrait être constant, et qui augmente ici quand T diminue.

par l’approche homogène de la MCT. L’existence de ces zones mobiles dans une matrice vitreuse homogène pourrait expliquer qu’à l’augmentation des échelles de temps à l’approche de la transition vitreuse [53], seraient associées des longueurs caractéristiques grandissantes de régions de l’espace corrélées dynamiquement, i.e. **hétérogénéités dynamiques** [47]-[58].

2.3 Verre réaliste : la Silice

Les simulations sur ordinateurs, nous l’avons vu, fournissent un outil de compréhension fort approprié, lorsqu’il s’agit d’étudier la structure microscopique des matériaux, aussi bien que leur propriétés dynamiques et vibrationnelles. La silice amorphe SiO_2 possède une histoire technologique et scientifique importante, et constitue un des matériaux les plus étudiés en physique de la matière condensée. Une quantité de modèles ont essayé de représenter la structure de ce verre “dur” au sens de C.A. Angel [29], y compris, par exemple, des modèles sur réseaux aléatoires [38, 161] traitant la silice comme des tétraèdres SiO_4 aux sommets interconnectés constituant les noeuds du réseau. Notons qu’un tel modèle est de nos jours consensuellement admis, et se vérifie numériquement, comme nous le verrons par la suite. Expérimentalement, la structure de la silice a été considérablement étudiée, notamment par des techniques de diffusion de neutrons [145], études ayant permis d’injecter une grande quantité de données réalistes

nécessaires à l'élaboration de modèles qui le soient aussi.

Si l'intérêt de l'outil numérique réside dans sa possibilité d'appréhender des phénomènes physiques macroscopiques, à partir de l'échelle microscopique, il faut que celui-ci soit capable de "représenter" au mieux le matériau qu'il veut décrire. Outre le choix d'un protocole algorithmique, la donnée essentielle quant à une description un tant soit peu réaliste réside dans la donnée du champ de force microscopique. Comme noté dans [31], celui-ci ne doit pas uniquement décrire correctement les propriétés statiques du matériau, mais aussi ses propriétés dynamiques (constante de diffusion, viscosité...). Dans le cas de la silice, plusieurs potentiels vérifient ces propriétés. Citons entre autres, le potentiel à trois corps de Vashishta *et al.* dit VKRE [11], et les potentiels à deux corps de Tsuneyuki *al.* (TTAM) [10] et van Beest *et al.* (BKS) [8]. Ces deux derniers sont issus de calculs *ab initio*, le potentiel TTAM ayant été développé afin de décrire convenablement différentes structures cristallines connues de la silice, notamment la transition structurelle α/β à $T = 850$ K [39]. Notons que celui-ci décrit aussi convenablement la phase amorphe de la silice. Néanmoins, Wilson *et al.* [40] ont montré que le potentiel BKS est supérieur au potentiel TTAM pour la description de certaines propriétés de l'état amorphe de la silice comme le spectre IR, ce, en incluant des effets de polarisations et des charges effectives. Notons finalement que les potentiels TTAM et BKS diffèrent dans la représentation de l'interaction $Si - Si$, celle-ci ne possédant pas de terme à courte portée dans le cas BKS.

2.3.1 Description du modèle et protocoles de production

Dans nos simulations, nous adopterons donc un potentiel d'interaction de type BKS qui, outre le fait qu'il soit un potentiel à deux corps, donc moins coûteux en temps de calcul, décrit correctement la structure tétraédrique SiO_4 propre à la silice amorphe. Un tel potentiel s'écrit comme la somme d'un potentiel de Buckingham à courte portée, et d'un potentiel coulombien :

$$\Phi_{BKS}(r_{ij}) = \frac{\gamma q_i q_j}{r_{ij}} + A_{ij} e^{-B_{ij} r_{ij}} - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (2.24)$$

où les charges $q_i \{i \in Si, O\}$ sont des charges effectives telles que $q_O = -1.2e$ et $q_{Si} = 2.4e$, et $\gamma = e^2/(4\pi\epsilon_0)$. Les constantes A_{ij} , B_{ij} et C_{ij} sont données dans le tableau Tab. 2.3. D'autre part, les masses des atomes sont $m_O = 15.994$ [u], et $m_{Si} = 28.0855$ [u]. Notons qu'un tel potentiel doit être régularisé, celui-ci divergeant vers moins l'infini aux petites distances. À haute température, il est alors possible qu'un atome "fusionne" avec un autre. Même si, comme mentionné dans [168], à une température de $T = 7000$ K, la barrière d'énergie est encore trop grande pour qu'un tel type d'événement arrive, nous avons choisi de corriger le potentiel (2.24) par l'ajout d'une contribution de type Lennard-Jones (30 - 6) [163]. Ainsi, le potentiel total s'écrit sous la forme :

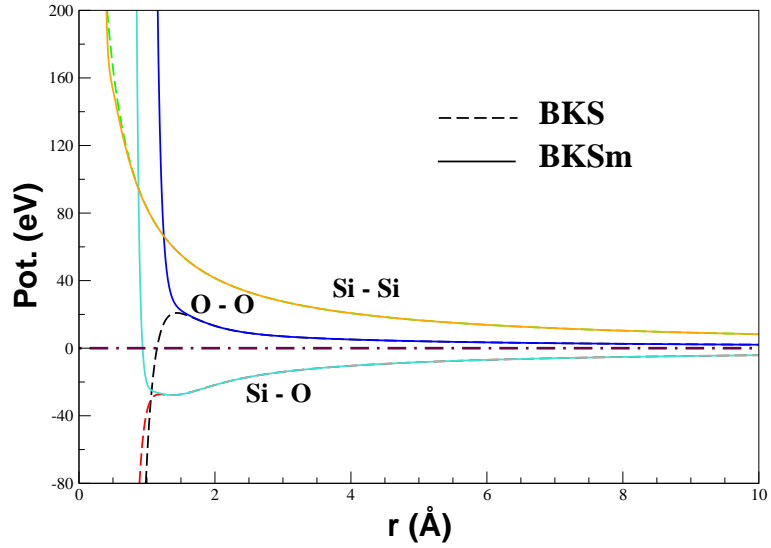
$$\tilde{\Phi}_{BKS}(r_{ij}) = \Phi_{BKS}(r_{ij}) + 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{30} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.25)$$

où les coefficients ϵ_{ij} et σ_{ij} sont eux-aussi donnés dans le Tab. 2.3. Un tel potentiel est présenté sur la Fig. 2.11. Notons que dans la plage de température à laquelle nous nous placerons, cette contribution au potentiel BKS sera négligeable.

$i - j$	A_{ij} [eV]	B_{ij} [\AA^{-1}]	C_{ij} [eV. \AA^6]	ϵ_{ij} [eV]	σ_{ij} [\AA]
O-O	1388.7730	2.76000	175.0000	0.001051023	1.779239
O-Si	18003.7572	4.87318	133.5381	0.003097867	1.313635
Si-Si	0	0	0	0	0

TAB. 2.3 – Paramètres d’interactions du potentiel BKS (2.25) utilisé pour simuler la silice.

FIG. 2.11 – Représentation du potentiel BKS défini par l’équation (2.24) (en pointillés) et du potentiel (2.25) (traits continus) qui sera utilisé dans nos simulations. Nous remarquons la divergence du potentiel BKS dans le cas des interactions $Si - O$ et $O - O$, corrigée par l’ajout du potentiel Lennard-Jones (30 – 6).



Dans l’expression du potentiel (2.25), si la partie à courte portée est traitée numériquement en la tronquant en $r_{SR} = 5.5 \text{ \AA}$, la partie coulombienne demande plus d’attention. Le potentiel électrostatique total d’un système contenant N charges ponctuelles s’écrit :

$$U_{\text{coul}} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}} \left(\sum_{i,j=1}^N \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{n}|} \right) \quad (2.26)$$

où la somme sur les répliques $\mathbf{n} = (n_1 L_x, n_2 L_y, n_3 L_z)$ de la cellule de simulation (L_x, L_y, L_z) ne tient pas compte du terme $i = j$ lorsque $n_1 = n_2 = n_3 = 0$. Du fait de la périodicité et de la taille finie de la cellule de simulation, l’expression (2.26) converge. Dans ce cas, nous avons opté pour deux méthodes suivant le nombre de particules considérées. Pour $N \leq 8016$, nous avons opté pour une méthode d’Ewald classique [14, 15], et pour $N > 8016$, nous avons utilisé une méthode *particle-particle particle-mesh* (PPPM) [24]. Afin de présenter ces deux méthodes, nous allons réécrire l’Éq. (2.26), sous une forme plus compacte en omettant la somme sur les cellules répliquées de la cellule principale de simulation. Ainsi, en soustrayant et ajoutant un terme correspondant physiquement à l’énergie électrostatique d’un système de sphères chargées, avec une densité $\hat{\rho}_i(\mathbf{r})$, centrées sur les positions des particules, l’Éq. (2.26) devient :

$$\mathcal{U}_{\text{coul}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \left[\frac{q_i q_j}{r_{ij}} - \iint \frac{\hat{\rho}_i(\mathbf{r}) \hat{\rho}_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \right] + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \iint \frac{\hat{\rho}_i(\mathbf{r}) \hat{\rho}_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \iint \frac{\hat{\rho}_i(\mathbf{r}) \hat{\rho}_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (2.27)$$

Le premier terme dans (2.27) entre crochets correspond aux particules interagissant via une interaction à courte portée qui devient nulle au-delà du recouvrement $\hat{\rho}_i \hat{\rho}_j$. Le second terme représente l'énergie de Coulomb d'une distribution de charges $\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_i^N \hat{\rho}_i(\mathbf{r})$, et le dernier terme est la *self*-énergie.

La méthode d'Ewald, comme la méthode PPPM, utilise une distribution Gaussienne pour les $\hat{\rho}_i(\mathbf{r})$:

$$\hat{\rho}_i(\mathbf{r}) = q_i \left(\frac{\alpha^2}{\pi} \right)^{3/2} \exp(-\alpha^2 (\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)^2) \quad (2.28)$$

En insérant (2.28) dans (2.27), il vient :

$$\mathcal{U}_{\text{coul}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \text{erfc} \left(\frac{\alpha r_{ij}}{\sqrt{2}} \right) + \frac{1}{2} \iint \frac{\hat{\rho}(\mathbf{r}) \hat{\rho}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' - \frac{\alpha}{\sqrt{2\pi}} \sum_{i=1}^N q_i^2 \quad (2.29)$$

où, $\text{erfc}(x) = 2\pi^{-1/2} \int_x^\infty \exp(-t^2) dt$, est la fonction erreur complémentaire. Les méthodes d'Ewald et PPPM diffèrent dans le traitement du second terme de l'expression (2.29) :

$$\frac{1}{2} \iint \frac{\hat{\rho}(\mathbf{r}) \hat{\rho}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' = V \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{4\pi}{k^2} \hat{\rho}(\mathbf{k}) \hat{\rho}(-\mathbf{k}) \quad (2.30)$$

où $V = L_x \times L_y \times L_z$, et $\mathbf{k} = n_x 2\pi L_x^{-1} \mathbf{x} + n_y 2\pi L_y^{-1} \mathbf{y} + n_z 2\pi L_z^{-1} \mathbf{z}$ sont les vecteurs d'onde dans l'espace réciproque, $(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$ étant les vecteurs unitaires de la cellule de simulation. La méthode d'Ewald résout exactement le terme (2.30) analytiquement en utilisant (2.28) et (2.30), ce qui conduit à l'expression suivante pour le potentiel Coulombien par la méthode d'Ewald :

$$\mathcal{U}_{\text{coul}}^{\text{Ewald}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \text{erfc} \left(\frac{\alpha r_{ij}}{\sqrt{2}} \right) - \frac{\alpha}{\sqrt{2\pi}} \sum_{i=1}^N q_i^2 + \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{4\pi}{k^2} |S(\mathbf{k})|^2 \exp(-k^2/2\alpha^2) \quad (2.31)$$

où $S(\mathbf{k}) \equiv \sum_{i=1}^N q_i \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i)$ est le facteur de structure de charges.

Dans (2.31), le premier terme converge dans l'espace réel. Ainsi, pour gagner en temps de calcul numérique, nous avons fixé un rayon de coupure $r_{LRR} = 9 \text{ \AA}$. De même, le deuxième terme dans (2.31), résolu par série de Fourier dans l'espace réciproque, converge aussi dans l'espace des \mathbf{k} . Ainsi, avons-nous là-aussi fixé un rayon de coupure \mathbf{k}_{max} , ne conservant que les vecteurs $\mathbf{k} < |\mathbf{k}_{max}|$. Dans nos simulations, le choix de \mathbf{k}_{max} dépend de α et r_{LRR} . Le paramètre α pondère la vitesse de convergence dans l'espace réel et réciproque. Ainsi, plus α est grand,

plus cette vitesse de convergence est élevée dans l'espace réel et petite dans l'espace réciproque, et inversement. Nous avons choisi [25, 26] $\alpha = [1.35 - 0.15 \cdot \ln(\delta)]/r_{LRR}$, où $\delta = 10^{-4}$ est la précision que nous voulons atteindre, et $\mathbf{k}_{max} = \frac{\alpha L}{\pi} \sqrt{-\ln \delta}$. Ainsi, le nombre de vecteurs \mathbf{k} utilisé dépend de cette précision. Typiquement, pour toute taille de système, $\alpha \approx 0.3056$, le nombre de vecteurs \mathbf{k} dépendant, lui, de la taille du système est, par exemple, égal à 14 pour des systèmes de $N = 8016$ ions de silice dans une cellule cubique de taille $L = 48.2694 \text{ \AA}$.

Le coût en temps de calcul de la méthode d'Ewald varie comme $N^{3/2}$, où N est le nombre de particules. Ainsi, pour des systèmes de grandes tailles, une telle méthode n'est pas la plus adaptée. C'est pourquoi, dans le cas où $N > 8016$, une méthode *particle-particle particle-mesh* (PPPM) [24] a préférentiellement été usitée. En effet, il a été montré dans [25] qu'une telle méthode varie comme $N \log(N)$. La méthode PPPM consiste à traiter l'expression (2.30) par une méthode numérique. Essentiellement, cette méthode assigne les densités de charges $\hat{\rho}(\mathbf{r})$ sur une grille, et l'équation de Poisson pour les $\hat{\rho}(k)$ est alors résolue par une méthode de FFT 3D sur cette grille. Ensuite, les champs électriques interpolés sur la grille sont alors transposés dans l'espace réel sur les atomes. Une telle méthode a été implémentée dans le code LAMMPS [26]. Pour une bonne évaluation numérique de (2.30), une grille appropriée doit être utilisée pour résoudre $\hat{\rho}_i$. Aussi, d'après l'expression (2.28), en fixant la précision à $\delta = 10^{-4}$, l'espacement de la grille Δ est alors fixé par $1/\alpha\Delta \approx n$, où n est le degré d'interpolation des champs électriques (typiquement $n = 8$). Pour plus de détails sur cette technique, voir [24, 25].

Nous l'avons vu, la difficulté au niveau numérique dans la simulation d'un verre comme SiO_2 réside dans le temps de calcul nécessaire pour rendre compte des interactions à longues portées. En outre, il existe une contrainte supplémentaire liée à la variation rapide avec la distance, du potentiel (2.25), contrainte qui impose dans nos simulations de Dynamique Moléculaire NVT d'adapter le pas d'intégration h à ces variations. Rappelons, en effet, que l'écart quadratique moyen de l'énergie totale dans notre système évolue, par l'utilisation de l'algorithme "Velocity-Verlet" [12], comme le pas de temps h au carré. Une étude systématique devant être effectuée pour chaque simulation, nous avons préféré utiliser un pas de temps couramment usité pour simuler la silice avec le potentiel BKS [27, 158, 159, 168], donné par $h = 1.6 \text{ fs}$ (cf. Éq. (2.2-2.4)).

Numériquement, les protocoles de production des verres de silice sont assez proches des protocoles expérimentaux utilisés notamment pour les verres manufacturés. Dans nos simulations, la phase de production est elle-même divisée en trois phases :

Phase 1 : suivant les tailles de systèmes, un *run* d'équilibration à une température $T = 5000 \text{ K}$ est effectué, température pour laquelle les temps de relaxation de la silice sont très petits [158]. À cette température, 10^6 MDS ont été effectués (1.6 ns) pour les systèmes les plus petits, et $[1 - 5] \cdot 10^5$ MDS pour les systèmes les plus grands ($[0.16 - 0.8] \text{ ns}$). D'autre part, au cours de cette étape d'équilibration, plusieurs copies des configurations sont enregistrées à intervalles réguliers, ces copies servant de point de départ pour de nouveaux *runs* d'équilibration avec de nouvelles distributions initiales des vitesses. Ces configurations sont alors équilibrées sur autant de MDS, et constituent un ensemble statistique de tailles L . Nous avons ainsi obtenu un ensemble de trois configurations par taille, sauf pour

le système le plus grand contenant $N = 42000$ particules, où une seule configuration a pu être obtenue.

Phase 2 : à partir de l'état équilibré, une trempe est effectuée dans l'ensemble NVT en faisant décroître linéairement la température du bain thermique, le système étant couplé à ce bain. Une vitesse de refroidissement de 1.8 K/ps a été choisie, en accord avec les travaux de Vollmayr *et al.* [168]. Cette vitesse de trempe assure un moindre effet du taux de refroidissement sur les propriétés statiques et dynamiques de la silice, compte tenu des contraintes en temps de calcul. Notons que la vitesse de trempe utilisée dans nos simulations est très grande par rapport à celle utilisée en laboratoire (de l'ordre de 0.1 K/s). Il faut donc s'attendre à ce qu'il existe un effet des vitesses de trempe numérique sur les propriétés statiques et dynamiques de nos verres de silice, rendant la comparaison avec les verres expérimentaux délicate [168]. Ainsi, avec la vitesse de trempe utilisée, les verres simulés "tombent" dans un état hors d'équilibre² vers $T \approx 2851$ K. Cette valeur numérique de T_g est largement supérieure à celle obtenue expérimentalement (voir note de bas de page), ce pourquoi nous ne l'appelons pas T_g . Dans [168], les auteurs attribuent cet effet soit à une mauvaise description de la température de transition vitreuse du modèle BKS, soit à des effets de taille finie, sinon à des vitesses de trempes encore trop élevées pour utiliser une loi de Volger-Fulcher pour les temps de relaxations (voir note de bas de page).

Phase 3 : l'état à $T = 0$ K atteint, les configurations subissent une minimisation à l'aide de l'algorithme HFTN, ce qui assure que les particules se situent dans un minimum local d'énergie.

Ces différentes phases de production ont été effectuées sur des systèmes de différentes tailles dont les caractéristiques ainsi que les propriétés statiques dans l'état final à température nulle vont être décrites dans la prochaine Section 2.3.2. Notons que ces calculs ont été effectués à l'aide d'une version modifiée du code de calcul LAMMPS [26], qui implémente un algorithme de parallélisation spatiale par décomposition de domaines. La plupart des calculs nécessaires pour effectuer ces différentes phases de production ont été effectués sur les calculateurs IBM de l'IDRIS et du CINES, représentant au total approximativement 150000 heures de temps CPU effectif, pour des parallélisations de 4 – 64 processeurs par calcul suivant la taille du système simulé.

² Une telle valeur est obtenue à partir des travaux de Vollmayr *et al.* [168], qui estiment la variation de $T_g(\gamma)$ (où $\gamma = 1.8$ K/ps dans nos simulations) à partir de la forme fonctionnelle $T_g(\gamma) = T_0 - B[\ln(\gamma A)]^{-1}$, avec $T_0 = 2525$ K, $B = 2625$ K et $A = 1.8 \times 10^{-16}$ s/K. Une telle forme assume alors une dépendance du temps de relaxation $\tau(T)$ du système de type Vogel-Fulcher, i.e. $\tau(T) = A \exp[B/(T - T_0)]$, stipulant par conséquent que le système devient hors d'équilibre à la température à laquelle le temps de relaxation est de l'ordre de l'échelle de temps du taux de refroidissement, i.e. $\tau(T_g) = \gamma^{-1}$. Néanmoins, ces auteurs relèvent que la valeur de T_0 , représentant la température de transition vitreuse qui serait observée pour un taux de refroidissement infinitésimal (par exemple, expérimentalement avec $\gamma = 0.1$ K/s), est largement supérieure à celle obtenue expérimentalement, i.e. $T_g = 1450$ K en assumant que T_g ne dépend que très peu de γ expérimentalement, donc $T_0 \approx T_g$.

2.3.2 Propriétés statiques

Une fois la donnée du potentiel (2.25), des méthodes de calculs des interactions à longues portées et des protocoles numériques de production des verres de silice, présentons plus précisément les systèmes étudiés. Nos verres modèles de silice ont été choisis à une densité $\rho = 2.37\text{g/cm}^3$ plus élevée que celle de la silice réelle à 2.2g/cm^3 [146]. Ce choix est dû à l'utilisation de troncatures numériques dans le calcul du potentiel (2.25), qui conduisent, aux températures regardées ici, à une densité plus élevée à pression équivalente. Cet effet a notamment été montré dans [162] pour l'utilisation du potentiel TTAM, et un tel choix de densité pour nos simulations s'appuie sur les travaux de Horbach *et al.* [156]. Différentes tailles de systèmes ont alors été étudiées, leurs propriétés statiques à $T = 0$ K étant présentées dans le Tab. 2.4.

N	L (Å)	$\langle P \rangle$ (GPa)	$\langle NBO \rangle$ (%)	$\langle BO \rangle$ (%)	$\langle O3 \rangle$ (%)
1002	24.1348	0.031	0.224	99.55	0.224
3006	34.808	0.432	0.049	99.75	0.233
8016	48.2694	0.419	0.049	99.77	0.175
24048	69.616	0.447	0.027	99.76	0.206
42000	83.8326	0.501	0.039	99.70	0.261

TAB. 2.4 – Caractéristiques de l'état à $T = 0$ K des verres de silices simulés, en fonction du nombre de particules. Les moyennes $\langle \cdot \rangle$ sont effectuées sur un ensemble de trois configurations par taille, sauf pour le système de plus grande taille, où une seule configuration a été utilisée. Présentées aussi sur ce tableau, les valeurs moyennes des oxygènes non-pontants (NBO), pontants (BO), et tricoordonnés ($O3$) en fonction de la taille des systèmes.

Nous remarquons sur le Tab. 2.4, que l'état de pression moyenne à $T = 0$ K est à peu près égal à 0.4 GPa. Néanmoins, cet état de pression ne modifie guère les propriétés statiques de nos matériaux. Pour s'en convaincre, nous avons tracé sur la Fig. 2.12, les fonctions de corrélations de paires $g_{\alpha\beta}(\mathbf{r})$ (2.10), où $\alpha, \beta \in \{Si, O\}$, pour les entités $Si - Si$ (ligne continue), $Si - O$ (ligne en pointillés), et $O - O$ (ligne en pointillés longs alternés), fonctions calculées pour un système contenant $N = 24048$ ions à $T = 0$. Le comportement de ces fonctions $g_{\alpha\beta}(\mathbf{r})$ est en relativement bon accord avec les précédents travaux réalisés sur de la silice amorphe à $T = 0$ K [168, 167]. D'autre part, sur le Tab. 2.5, nous avons comparé le résultat des positions des pics mesurés sur la Fig. 2.12, avec les positions des mêmes pics tirés d'expériences [145, 147, 164]. Nous remarquons que les positions des premières et secondes couches de voisins dans nos simulations pour chaque entité $\{Si, O\}$ sont en bon accord avec les données expérimentales.

Si les fonctions de distributions de paires renseignent quant à la structure de couche, l'absence de dépendance angulaire dans ces fonctions ne nous permet pas d'accéder à l'agencement géométrique des entités $\{Si, O\}$. Pour obtenir cette donnée, nous avons tout d'abord quantifié la coordinence $C_{\alpha\beta}$ des entités $\alpha, \beta \in \{Si, O\}$. Ainsi, les nombres de coordination moyens sont $\langle C_{Si-O} \rangle \approx 4.00368$ pour la paire $Si - O$, $\langle C_{O-Si} \rangle \approx 2.00174$ pour la paire $O - Si$, $\langle C_{Si-Si} \rangle \approx 4.07268$ pour la paire $Si - Si$, et finalement $\langle C_{O-O} \rangle \approx 6.15818$ pour la paire $O - O$, où la moyenne $\langle \cdot \rangle$ est effectuée sur un ensemble de configurations de différentes tailles. Notons

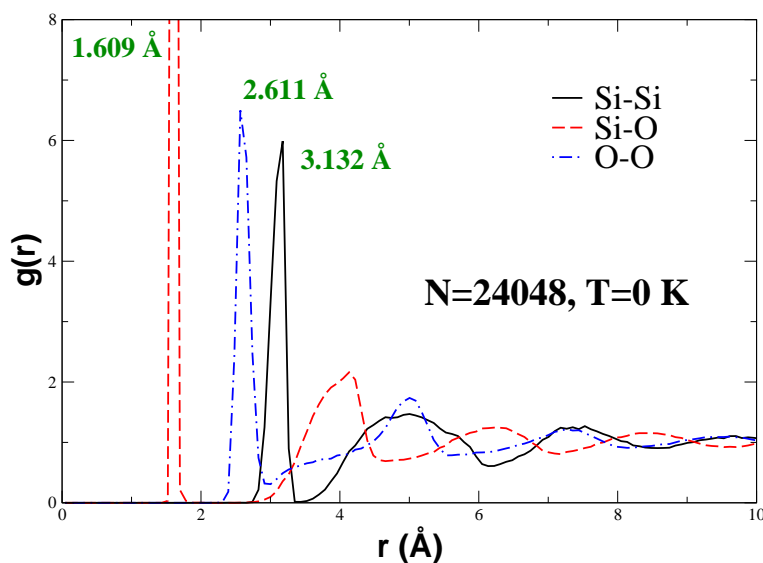


FIG. 2.12 – Fonction de distribution radiale $g_{\alpha\beta}(\mathbf{r})$ de la silice, où $\alpha, \beta \in \{Si, O\}$, pour un système de $N = 24048$ ions à $T = 0$ K. Les positions des premiers et seconds pics pour chaque entité $\{Si, O\}$ sont présentées dans le Tab. 2.5.

que ces valeurs sont en bon accord avec les travaux de Horbach *et al.* [156] à $T = 2750$ K, et de Vollmayr *et al.* [168] à $T = 0$ K.

		BKS (Å)	Expériences (Å)	
$Si - Si$	1er pic	3.132 ± 0.015	3.12^a	3.077^c
	2ème pic	5.004 ± 0.059	5.18^a	
$Si - O$	1er pic	1.609 ± 0.003	1.62^a	1.608^b
	2ème pic	4.133 ± 0.041	4.15^a	
$O - O$	1er pic	2.611 ± 0.014	2.65^a	2.626^b
	2ème pic	5.004 ± 0.050	4.95^a	

TAB. 2.5 – Positions des 1er et 2ème pics dans la fonction de distribution de paire $g_{\alpha\beta}(\mathbf{r})$ de la silice, comme celle représentée sur la Fig. 2.12, où $\alpha, \beta \in \{Si, O\}$. Nous comparons les données issues de nos simulations (BKS) à $T = 0$ K, avec celles issues des expériences réalisées par Mozzi *et al.* ^aRéf. [147], Grimley *et al.* ^bRéf. [145] et Konnert *et al.* ^cRéf. [164].

Nous avons vu que la silice amorphe peut être représentée par un réseau aléatoire de tétraèdres SiO_4 interconnectés, les noeuds de ce réseau étant les oxygènes aux sommets de ces tétraèdres. Ce modèle de structure impose un angle intra-tétraédrique $O - Si - O$ proche de l'angle théorique de 109.47° pour un tétraèdre idéal. Le deuxième angle caractérisant ce réseau, i.e. l'angle inter-tétraédrique $Si - O - Si$, n'a de nos jours pas de valeur fixe, étant estimé entre 142° et 155° . Numériquement, sa valeur diffère aussi suivant la méthode de Dynamique Moléculaire utilisée, i.e. classique ou *ab initio* (CPMD). En outre, Benoit *al.* [165] ont montré que celui-ci se déplaçait vers les petits angles avec l'utilisation de calculs CPMD par rapport à sa valeur obtenue par une méthode de MD classique. Dans nos simulations, nous notons que le nombre de coordinence $\langle C_{Si-O} \rangle \approx 4$ possède une valeur en accord avec la représentation SiO_4 de la silice amorphe. D'autre part, nous constatons d'après les nombres de coordinence

$\langle C_{O-O} \rangle \approx 6$ et $\langle C_{Si-Si} \rangle \approx 4$, que la plupart des atomes de silicium ont pour second voisins en moyenne quatre atomes de silicium, tandis que chaque atome d'oxygène possède en moyenne six second voisins d'oxygène. Par conséquent, ces résultats semblent montrer que la structure locale de nos matériaux tend vers une géométrie du type réseau aléatoire de tétraèdres SiO_4 .

Si cette structure de réseau aléatoire de tétraèdres interconnectés se vérifie dans nos système, il nous faut quantifier désormais les valeurs des angles $Si - O - Si$ et $O - Si - O$, notamment afin de vérifier que la pression moyenne ~ 0.4 GPa n'infère pas sur cette structure. Pour cela, nous avons effectué une mesure des distributions des angles inter/intra-tétraédriques pour différentes tailles de systèmes. Ces distributions sont présentées sur la Fig. 2.13. D'autre part, nous avons mis en commun nos mesures avec celles obtenues expérimentalement et numériquement, dans le Tab. 2.6, pour de la silice dans un état thermodynamique proche de celui que nous nous sommes donné pour nos simulations. Sur ce Tab. 2.6, nous avons de plus ajouté les valeurs expérimentales et numériques des largeurs à mi-hauteur des distributions angulaires inter/intra-tétraédriques. Nos données se situent sur ce tableau dans la partie "Simulations", dans la deuxième colonne, et semblent être en bon accord avec l'ensemble des données issues de la littérature.

Simulations				
		Réf. [165]	Réf. [167]	Réf. [168]
$O - Si - O$	108.45° (14.5°)	109° (16°)	109.43° (15.5°)	108.3° (12.8°)
$Si - O - Si$	151.47° (35.6°)	145° (36°)	155° (38°)	152° (35.7°)
Expériences				
	Réf. [147]	Réf. [148]	Réf. [149]	Réf. [150]
$O - Si - O$	109.5°		109.7°	109.47°
$Si - O - Si$	144° (38°)	142° (26°)	144°, 152°	148.3° (27°)

TAB. 2.6 – Positions et, entre parenthèses, largeurs à mi-hauteur des distributions des angles $O - Si - O$ et $Si - O - Si$ dans la silice, valeurs mesurées dans nos simulations (2ème colonne), ainsi que dans diverse simulations et expériences. Les valeurs issues de nos simulations sont moyennées sur un ensemble de 3 configurations par taille, et sur les tailles (voir Fig. 2.13). Nous remarquons le bon accord de nos données avec les données numériques et expérimentales que l'on trouve dans la littérature. Nous remarquons d'autre part, qu'hormis le calcul numérique CPMD [165], les valeurs des angles $Si - O - Si$ issues de la MD classique sur-estiment les valeurs expérimentales.

Nous remarquons sur la Fig. 2.13 que la distribution des angles inter-tétraédriques fait apparaître un dédoublement pour la taille de système la plus petite ($N = 3006$), comme constaté dans [165]. Fort justement, ces auteurs argumentent qu'un tel dédoublement est dû à un effet de taille dans leur systèmes. Nous voyons aussi un tel effet de taille, puisque pour les systèmes les plus grands, le dédoublement en question disparaît. Ce résultat est en accord avec [160]. Notons que cet effet de taille finie n'est pas sans rappeler celui apparaissant, dans le cas des verres de Lennard-Jones, sur les distributions des contraintes gelées t_{ij} (cf. Fig. 2.5 p. 22), aussi bien que

sur les distributions des éléments de matrice dynamique m_{ij} (cf. Fig. 2.6 p. 23), pour les systèmes de petites tailles. Rappelons que ces quantités sont une mesure du désordre, tout du moins de la dispersité des coefficients élastique comme une conséquence du désordre positionnel, dans nos verres polydispersés de Lennard-Jones. Dans la silice, l'image en terme de réseau SiO_4 aléatoire induit un effet du désordre dans les connectivités des atomes d'oxygènes (sommets des tétraèdres SiO_4) par exemple, comme dans les connectivités des atomes de silicium. Il faut alors comprendre la distribution des angles inter-tétraédriques comme une mesure identique à celle des (t_{ij}, m_{ij}) pour les verres de Lennard-Jones, à savoir, comme une mesure du désordre positionnel entre entités SiO_4 . Il est alors possible de penser qu'à la disparition de l'effet de taille finie suscitait pourrait être associé un effet d'*automoyennance* du désordre, comme nous le verrons dans le Chap. 3.

D'autre part, sur la Fig. 2.13, nous mesurons pour l'angle intra-tétraédrique une valeur de $108.45^\circ \pm 19.17^\circ$, et pour l'angle inter-tétraédrique une valeur de $151.47^\circ \pm 29.18^\circ$, en bon accord avec ses valeurs expérimentales et numériques, comme montré sur le Tab. 2.6.

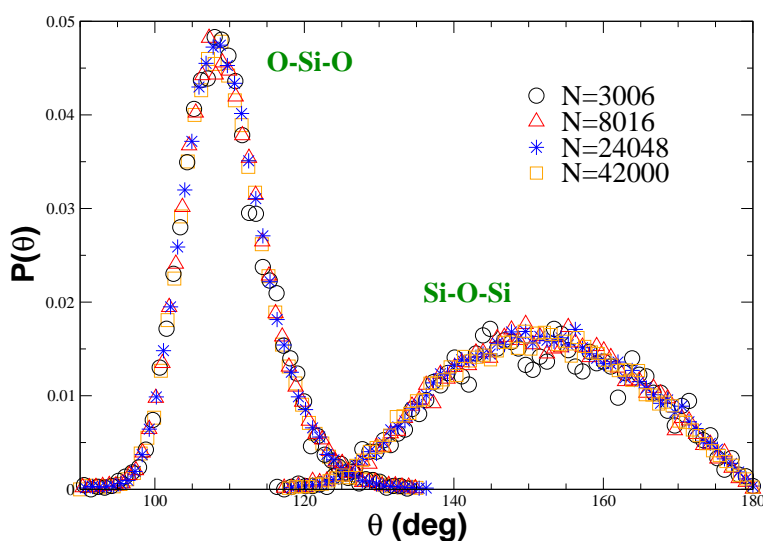


FIG. 2.13 – Fonctions de distributions angulaires des angles inter- et intra-tétraédriques dans la silice à $T = 0$ K pour plusieurs tailles de systèmes. Nous remarquons que les positions des pics de distribution sont indépendantes de la taille considérée. En revanche, l'effet de taille se fait sentir par un dédoublement de la distribution des $Si - O - Si$, effet disparaissant avec l'augmentation de la taille des systèmes. Un ensemble de 3 configurations par taille a été utilisé.

Comme discuté plus haut, le désordre à $T = 0$ K dans la silice s'immisce dans les connectivités des atomes d'oxygènes constituant les sommets des tétraèdres SiO_4 , comme dans les connectivités des atomes de silicium [156, 168]. Outre la donnée de la distribution des angles inter-tétraédriques $Si - O - Si$, nous avons porté une attention particulière aux défauts de connectivités de ces oxygènes. C'est pourquoi, dans le Tab. 2.4, nous avons présenté ces défauts en terme de pourcentages d'oxygènes non-pontants (NBO), i.e. oxygènes ne possédant qu'une liaison avec un atome Si , et d'oxygènes tricoordonnés ($O3$), i.e. oxygènes possédant trois liaisons avec des atomes Si . En contrepartie, sur ce même tableau, sont représentés les pourcentages d'oxygènes pontants (BO) qui constituent les sommets interconnectés des entités SiO_4 , et expliquent la valeur du nombre de coordinence $\langle C_{O-Si} \rangle \approx 2.00174$. Notons que les moyennes $\langle \cdot \rangle$ pour les NBO , BO et $O3$ sont effectuées sur l'ensemble de 3 configurations par taille disponible à $T = 0$. Nous remarquons, sur le Tab. 2.4, que pour le système le plus petit

que nous ayons ($N = 1002$), le pourcentage moyen de NBO est beaucoup plus élevé que pour les tailles les plus grandes, celui-ci diminuant avec l'augmentation de la taille du système. Dans [168], les auteurs montrent que pour le taux de refroidissement le plus faible qu'ils ont regardé, i.e. $\gamma = 4.4$ K/ps, le pourcentage de NBO et de $O3$ est de l'ordre de 0.2% à $T = 0$ K, en accord avec ce qui est observé dans nos simulations, et présenté sur le Tab. 2.4.

Dans cette partie, nous avons présenté brièvement les caractéristiques statiques des verres de silice simulés à l'aide du potentiel BKS et des techniques de Dynamique Moléculaire classique présentées dans les Sections 2.1.1 et 2.1.2. Nous avons montré que ces verres de silice à $T = 0$ K possèdent des propriétés statiques en accord avec celles obtenues dans la littérature, aussi bien numériquement qu'expérimentalement pour certaines de ces propriétés. En outre, l'accord de nos données avec celles issues des travaux de Vollmayr *et al.* [168] sur un verre de silice simulé avec le même potentiel, et à la même température, valide nos verres modèles.

2.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord effectué une présentation des techniques numériques utilisées pour les différents travaux présentés dans cette thèse, à savoir, la méthode de Dynamique Moléculaire classique NVT, ainsi qu'une technique de minimisation dite HFTN. Ces différentes techniques numériques ont, en premier lieu, été appliquées à des verres modèles de type Lennard-Jones faiblement polydisperses, notamment en mettant en oeuvre deux types de protocoles de production pour l'obtention de ces verres. Nous avons alors présenté les propriétés statiques de ces verres athermiques, notamment en attachant une attention particulière au rôle des contraintes gelées dans ces verres modèles, ainsi qu'à l'influence des vitesses de refroidissement, inhérentes à la phase de production des verres, sur l'état à température nulle. Nous avons alors montré que les contraintes gelées étaient plus importantes dans le cas d'un refroidissement rapide, par rapport à leur contribution à l'état à température nulle dans le cas d'un refroidissement lent. En revanche, nous avons relevé le fait que celles-ci ne faisaient pas apparaître de structures caractéristiques corrélées à longue portée, auxquelles pourraient être attribuées des propriétés propres aux solides amorphes, rappelant ainsi que leur contribution principale réside dans le maintien de l'équilibre mécanique des verres étudiés.

Les propriétés dynamiques des verres Lennard-Jones ont été abordées dans le cadre de la théorie de Couplage de Modes à 2D. Il nous a été alors possible d'estimer la température critique de couplage de mode T_c à 2D, et de tester la validité de la théorie MCT proche de T_c dans nos systèmes. Nous avons alors montré que la théorie MCT ne décrivait pas correctement le comportement de la constante de diffusion, effet attribué à l'existence d'hétérogénéités dynamiques, contrôlant le ralentissement critique caractéristique de la transition vitreuse.

Enfin, en dernier lieu, nous avons présenté un modèle permettant de simuler la silice, et avons décrit les méthodes numériques appropriées pour modéliser convenablement un tel verre. Nous avons alors présenté un protocole numérique adapté à une telle modélisation. Les propriétés statiques des verres de silice obtenus ont été présentées et comparées à un certain nombre de références bibliographiques expérimentales aussi bien que numériques. Il s'avère que les verres obtenus dans nos simulations dans la limite de température nulle, possèdent des propriétés statiques en bon accord avec de telles références.

Le but de ce chapitre a été de présenter les outils numériques ainsi que les matériaux modèles que nous allons étudier. Nous nous proposons dans le chapitre à venir d'effectuer diverses études sur les propriétés élastiques de ces matériaux à 2D et à 3D.

CHAPITRE 3

ÉLASTICITÉ À 2 ET 3 DIMENSIONS DANS UN VERRE

3.1 Rappel sur l'élasticité continue à 2D et 3D

La théorie classique continue de l'élasticité décrit le comportement élastique d'un solide à l'échelle macroscopique par l'intermédiaire du comportement d'éléments de volume élémentaires interagissant par des forces de courte portée. Sa principale hypothèse repose sur le fait qu'un système peut être entièrement décrit par la donnée d'un champ de vecteur de déplacement $\underline{u}(\underline{r})$ décrivant, lui, le déplacement d'un élément de volume par rapport à sa position d'équilibre \underline{r} . Le but de la théorie classique continue de l'élasticité est d'essayer de relier la déformation subie par un matériau aux propriétés mécaniques du matériau étudié et notamment à l'évolution de la contrainte à l'intérieur du matériau sous l'effet de cette déformation. On appelle loi de comportement une relation qui exprime le tenseur des contraintes actuel sur un élément de volume en fonction du mouvement passé et des changements d'états que cet élément a subi. Les lois de comportement se traduisent par une expression mathématique du tenseur des contraintes en fonction de grandeurs mécaniques et thermodynamiques. La donnée d'une loi de comportement doit vérifier un certains nombres de principes (causalité, universalité, second principe de la thermodynamique), tout comme un milieu élastique doit vérifier au moins ces deux principes :

1. Il existe pour chaque particule un état *naturel* dans lequel le tenseur des contraintes σ à la température T_0 est nul. On suppose alors qu'il existe une configuration initiale du milieu continu dans laquelle toutes les particules sont dans un état *naturel*.
2. Le tenseur des contraintes à l'instant t ne dépend que de la déformation mesurée à partir de la configuration initiale.

Notons que nous ne spécifions pas ici l'hypothèse fondamentale de réversibilité qui caractérise les systèmes élastique, néanmoins, nous supposons cette propriété vérifiée pour nos systèmes. Dans ces conditions, on peut s'attendre à ce que les tenseurs des contraintes et des déformations soient reliés par une loi de comportement $\sigma = \mathcal{G}(\mathbf{L}_{t_0,t})$, où \mathbf{L} est le tenseur de Green-Lagrange :

$$\mathbf{L} = \frac{1}{2} (\mathbf{grad} \underline{u}_L + \mathbf{grad}^T \underline{u}_L + \mathbf{grad}^T \underline{u}_L \otimes \overline{\mathbf{grad} \underline{u}_L}) \quad (3.1)$$

et le champ de déplacement \underline{u}_L suit la prescription de Lagrange [16]. Dans un milieu élastique linéaire, la fonction \mathcal{G} est affine et la loi de comportement contrainte/déformation est alors donnée par la relation :

$$\boldsymbol{\sigma} = \mathbf{K} \otimes \underline{\underline{L}} \iff \sigma_{ij} = K_{ijkl} L^{kl} \quad (3.2)$$

où \mathbf{K} est un tenseur du 4ème ordre à 81 composantes. Si les déformations sont petites, le tenseur de Green-Lagrange (3.1) est linéarisé et conduit à l'expression suivante :

$$\underline{\underline{L}} \approx \frac{1}{2} (\mathbf{grad} \underline{u} + \mathbf{grad}^T \underline{u}) \equiv \underline{\underline{\varepsilon}} = \text{Sym}(\mathbf{grad} \underline{u}) \quad (3.3)$$

où $\underline{\underline{\varepsilon}}$ est appelé tenseur des petites déformations et constitue la partie symétrique du tenseur $\mathbf{grad} \underline{u}$. L'avantage d'utiliser ce formalisme de Lagrange réside dans le fait que si l'on effectue un développement en puissances de $\underline{\underline{\varepsilon}}$, les coefficients de ce développement vérifient automatiquement l'invariance par rotation. De plus, suite aux propriétés de symétrie de σ_{ij} et ε_{ij} , les composantes du tenseur \mathbf{K} vérifient $K_{ijkl} = K_{jikl} = K_{ijlk} = K_{jilk}$ ce qui réduit le nombre de constantes élastiques de 81 à 36. Enfin, en suivant la méthode de Landau [17], l'énergie libre par unité de volume δE pour une transformation adiabatique réversible est reliée au tenseur des contraintes par la relation $\sigma_{ij} = \partial \delta E / \partial \varepsilon_{ij}$. Or, δE étant une différentielle exacte, le tenseur \mathbf{K} possède donc la symétrie $K_{ijkl} = K_{klij}$, réduisant encore le nombre de constantes élastiques indépendantes de 36 à 21. Finalement, pour un matériaux homogène isotrope élastique, les propriétés de symétrie réduisent encore ce nombre de composantes pour aboutir à l'existence de deux constantes élastiques indépendantes, les coefficients de Lamé λ et μ , et la relation (3.2) devient :

$$K_{ijkl} = \lambda \delta_{ij} \delta_{kl} + \mu (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}) \quad (3.4)$$

$$\sigma_{ij} = \left(\lambda + \frac{2\mu}{d} \right) \delta_{ij} \text{Tr}(\underline{\underline{\varepsilon}}) + 2\mu \left(\varepsilon_{ij} - \frac{1}{d} \delta_{ij} \text{Tr}(\underline{\underline{\varepsilon}}) \right) \quad (3.5)$$

où d est la dimension spatiale. Il est souvent préférable d'utiliser des coefficients élastiques dérivés des coefficients λ et μ comme par exemple le module d'Young E et le module de Poisson ν donnés à 3D par $E = \mu(3\lambda + 2\mu)/(\lambda + \mu)$ et $\nu = \lambda/(2\lambda + 2\mu)$, et à 2D par $E = 4\mu(\lambda + \mu)/(\lambda + 2\mu)$ et $\nu = \lambda/(\lambda + 2\mu)$. Physiquement, le module d'Young mesure le rapport de la contrainte uniaxiale sur l'élongation soit la résistance en traction uniaxiale du matériau, quant au coefficient de Poisson, celui-ci quantifie le rapport des contraintes dans la direction d'application sur l'expansion dans la direction perpendiculaire à cette application. Notons que la théorie continue de l'élasticité homogène sous-tend qu'à toute les échelles (i.e. au moins supérieure à 2 – 3 distances interparticulaires pour que le continuum soit valable), le déplacement des particules moyenné sur un volume suffisamment grand est affine ¹, c'est-à-dire, que dans cette théorie, à toutes les échelles, les atomes doivent répondre à l'excitation de plus grande longueur d'onde dans

¹Au moins à 2D, en 1D, toute variation aussi petite soit-elle d'une constante élastique locale suffit à déstabiliser l'affinité des déplacements, le bruit dans le champ résiduel à l'écart au champ affine augmentant avec la taille du système [4, 102].

le domaine de la réponse élastique linéaire, si le système est, par exemple, soumis à une sollicitation extérieure. Comme DiDonna et Lubensky [102] ont pu le relever, ce comportement affine ne se retrouve pas dans tous les systèmes. Le seul système pour lequel une telle hypothèse est vérifiée y compris à l'échelle microscopique est un solide périodique possédant un atome par maille. Tout autre type de solide cristallin ou polycristallin possédant plus d'un atome par maille ou bien une structure de maille complexe exhibe à l'échelle microscopique une déformation non-affine [103]. Nous verrons par la suite, que cette hypothèse forte de la théorie continue homogène de l'élasticité classique ne se vérifie dans nos systèmes qu'à des échelles supérieures à une certaine échelle caractéristique dépendant de la dimension.

Mentionnons, que la théorie classique de l'élasticité continue homogène et isotrope vérifie les quatre principes de conservation élémentaires de la physique classique : conservation du moment linéaire, de la masse, du moment angulaire et de l'énergie. En outre, comme montré dans [17], le principe de conservation du moment linéaire conduit à l'équation linéarisée du mouvement pour les ondes élastiques en absence de force extérieure :

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \sum_j \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} \quad (i, j) = 1, d \quad (3.6)$$

qui, en utilisant les relations (3.4,3.5) conduit à l'expression de propagation des ondes élastiques dans un milieu élastique homogène et isotrope en absence de force extérieure :

$$\rho \ddot{u}_i = (K_{ijkl} u_{k,l})_{,j} \quad \text{où } (i, j, k, l) = 1, d \quad (3.7)$$

$$\Leftrightarrow \rho \frac{\partial^2 \underline{u}}{\partial t^2} = (\lambda + \mu) \nabla(\nabla \cdot \underline{u}) + \mu \nabla^2 \underline{u} \quad (3.8)$$

où ρ est la masse volumique du matériaux, avec la convention $u_{k,l} \equiv \partial u_k / \partial x_l$. Notons que pour un milieu hétérogène isotrope pour lequel $\lambda = \lambda(\underline{r})$ et $\mu = \mu(\underline{r})$, cette équation devient :

$$\rho \frac{\partial^2 \underline{u}}{\partial t^2} = (\lambda + \mu) \nabla(\nabla \cdot \underline{u}) + \mu \nabla^2 \underline{u} + \nabla \lambda (\nabla \cdot \underline{u}) + 2 \nabla \mu \cdot \frac{1}{2} [\nabla \underline{u} + \underline{u} \nabla] \quad (3.9)$$

où nous avons là aussi supposé l'absence de terme de force extérieure. Cette dernière équation (3.9) ne peut être résolue que sous certaines conditions. En outre, un certain nombre de traitements alternatifs sont utilisés pour la résoudre dans son cas le plus général à l'aide de méthodes de milieux effectifs [209, 210, 211, 212], de méthodes perturbatives [216], ou bien encore à l'aide de techniques issues du Groupe de Renormalisation en incluant du désordre corrélé et non-diagonal [217]. La résolution de l'équation (3.8) s'effectue en utilisant la formulation de Helmholtz, soit en décomposant le champ vectoriel $\underline{u}(\underline{r})$ en une composante scalaire et un potentiel vecteur :

$$\underline{u} \equiv \nabla \phi + \nabla \times \underline{\psi} \quad / \quad \begin{cases} \ddot{\phi} = C_L^2 \nabla^2 \phi & \text{avec } C_L^2 = \frac{\lambda + 2\mu}{\rho} \\ \ddot{\underline{\psi}} = C_T^2 \nabla^2 \underline{\psi} & \text{avec } C_T^2 = \frac{\mu}{\rho} \end{cases} \quad (3.10)$$

où le potentiel vectoriel $\underline{\psi}$ vérifie $\nabla \cdot \underline{\psi} = 0$. La première équation de (3.10) est une équation de propagation pour les ondes élastiques de compression ou longitudinales, tandis que la deuxième équation de (3.10) est celle pour les ondes rotationnelles ou transverses. Notons que puisque λ et μ sont positifs, la vitesse des ondes longitudinales est toujours plus grande que celle des ondes transverses dans un solide élastique isotrope.

Dans nos verres périodiques, la résolution des deux équations de (3.10) conduit à des solutions de type ondes planes ($\propto \exp(\underline{k} \cdot \underline{r} - \omega t)$), où le vecteur d'onde \underline{k} est quantifié par la taille finie de la boîte de simulation à 2D comme $(k_x, k_y) = (2\pi/L)(n, m)$, et à 3D comme $(k_x, k_y, k_z) = (2\pi/L)(l, m, n)$, faisant apparaître les nombres quantiques $n, m, l = 0, \pm 1, \dots$. La longueur d'onde associée à un mode de vibration p défini par la donnée de ces nombres quantiques s'écrit alors comme :

$$\lambda(p) = \frac{2\pi}{\|\underline{k}\|} = \begin{cases} \frac{L}{(n^2 + m^2)^{1/2}} & \text{à 2D} \\ \frac{L}{(l^2 + m^2 + n^2)^{1/2}} & \text{à 3D} \end{cases} \quad (3.11)$$

et en utilisant la relation de dispersion $\omega = C_{T,L}k$ pour les ondes longitudinale et transverse (liée à la forme des solutions cherchées), nous définissons les fréquences sans dimensions pour un mode p de vibration :

$$y_{T,L}(p) = \frac{\omega(p)L}{2\pi C_{T,L}} = \begin{cases} n^2 + m^2 & \text{à 2D} \\ l^2 + m^2 + n^2 & \text{à 3D} \end{cases} \quad (3.12)$$

La discrétisation des modes de vibrations par les nombres quantiques (n, m, l) à 2D et à 3D conduit à une dégénérescence pour le mode p considéré. À 2D, cette dégénérescence est de 8 si le jeu de nombres quantiques $n \neq m \neq 0$, et de 4 ou de 1 dans tous les autres cas. À 3D, la situation est plus complexe, notamment il faut tenir compte de la bi-polarisation des ondes transverses, et la dégénérescence pour un mode p s'exprime pour chaque polarisation comme étant de 6, si $l \neq 0$ et $n = m = 0$, de 12 si $l = m \neq 0$ et $n = 0$, de 8 si $l = m = n \neq 0$, de 24 si $l \neq m \neq 0$ et $n = 0$, et ainsi de suite... Dans nos simulations numériques, où nous connaissons toutes les forces interatomiques et les positions des particules, il est utile de connecter cette théorie continue de l'élasticité linéaire avec le formalisme discret des systèmes à forces centrales dans la théorie du cristal harmonique. Nous allons ainsi développer cette approche et montrer comment chercher une solution au problème (3.7,3.10) revient à résoudre un problème aux valeurs propres applicable à nos systèmes numériques.

Connexion avec la théorie classique harmonique

Soit un ensemble de N particules dont chaque particule se situe sur les sites \mathbf{R} d'un réseau. Nous supposerons la position moyenne d'équilibre de chaque particule comme étant un site d'un réseau, et associerons à chaque particule un site \mathbf{R} d'un réseau particulier autour duquel la particule oscille. D'autre part, nous supposerons que chaque particule ne peut s'éloigner de

sa position d'équilibre que sur une distance très petite par rapport à la distance interatomique avec ses particules voisines à l'équilibre. Dans ces conditions, notons $\mathbf{r}(\mathbf{R})$ la position de la particule dont la position moyenne d'équilibre est \mathbf{R} , et écrivons la déviation par rapport à cette position moyenne comme $\mathbf{r}(\mathbf{R}) = \mathbf{R} + \mathbf{u}(\mathbf{r})$. De même, étant donné un potentiel de paire modélisant l'interaction des N particules sur ce réseau, la somme de toutes les contributions donnant l'énergie potentielle totale du système est $U = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \Phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = \frac{N}{2} \sum_{\mathbf{R} \neq 0} \Phi(\mathbf{R})$. En introduisant le terme de déviation à la position d'équilibre, l'énergie potentielle devient $U = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \Phi(\mathbf{r}(\mathbf{R}) - \mathbf{r}(\mathbf{R}')) = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \Phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}' + \mathbf{u}(\mathbf{R}) - \mathbf{u}(\mathbf{R}'))$. Dès lors, il est possible d'effectuer un développement de Taylor de l'expression précédente :

$$U = \frac{N}{2} \sum \Phi(\mathbf{R}) + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} (\mathbf{u}(\mathbf{R}) - \mathbf{u}(\mathbf{R}')) \cdot \nabla \Phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}') + \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} [(\mathbf{u}(\mathbf{R}) - \mathbf{u}(\mathbf{R}')) \cdot \nabla]^2 \Phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}') + \dots \quad (3.13)$$

et, utilisant le fait qu'à l'équilibre la force sur chaque particule du réseau est nulle, le terme linéaire $\nabla \Phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ disparaît. L'énergie potentielle s'écrit alors comme la somme d'un terme d'équilibre $\frac{N}{2} \sum \Phi(\mathbf{R})$, et d'un terme harmonique qui s'exprime comme :

$$U^{harm} = \frac{1}{4} \sum_{\substack{\mathbf{R}, \mathbf{R}' \\ \alpha, \beta = x, y, z}} [u_\alpha(\mathbf{R}) - u_\alpha(\mathbf{R}')] \Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') [u_\beta(\mathbf{R}) - u_\beta(\mathbf{R}')] \quad (3.14)$$

$$\Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \frac{\partial^2 \Phi(\mathbf{r})}{\partial r_\alpha \partial r_\beta} \quad (3.15)$$

Le potentiel (3.14) est souvent ré-écrit sous la forme $U^{harm} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \sum_{\alpha, \beta} u_\alpha(\mathbf{R}) M_{\alpha\beta}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') u_\beta(\mathbf{R}')$ définissant la matrice harmonique $M_{\alpha\beta}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = \delta_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \sum_{\alpha, \beta} \Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') - \Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$. Cette matrice harmonique possède les propriétés de symétrie suivantes :

$$M_{\alpha\beta}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = M_{\beta\alpha}(\mathbf{R}' - \mathbf{R}) = M_{\beta\alpha}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \quad (3.16)$$

et vérifie l'invariance par translation sous un déplacement global du système $\mathbf{u}(\mathbf{R}) = \mathbf{b}$ via la règle de somme :

$$\sum_{\mathbf{R}} M_{\alpha\beta}(\mathbf{R}) = 0 \quad (3.17)$$

règle équivalente à imposer que la somme des forces sur chaque particule est nulle. Ainsi, dans nos simulations, en utilisant les tensions et constantes de raideurs $t_{ij} = \partial \Phi(R_{ij}) / \partial R_{ij}$ et $c_{ij} = \partial^2 \Phi(R_{ij}) / \partial R_{ij}^2$ apparaissant dans l'Éq. (2.13) de la précédente Section 2.2.2, où (i, j) sont

les index des particules i et j , la matrice (3.15) devient en tenant compte du développement de $M_{\alpha\beta}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$:

$$M_{i\alpha,j\beta} \equiv -\frac{\delta_{\alpha\beta}}{R_{ij}} \cdot \frac{\partial\Phi(R_{ij})}{\partial R_{ij}} - \frac{(R_{i\alpha} - R_{j\alpha}) \cdot (R_{i\beta} - R_{j\beta})}{R_{ij}} \cdot \frac{\partial}{\partial R_{ij}} \left(\frac{1}{R_{ij}} \cdot \frac{\partial\Phi(R_{ij})}{\partial R_{ij}} \right) = \frac{t_{ij}}{R_{ij}} (n_{ij,\alpha} n_{ij,\beta} - \delta_{\alpha\beta}) - c_{ij} n_{ij,\alpha} n_{ij,\beta} \quad (3.18)$$

pour $i \neq j$, et où le vecteur \underline{n}_{ij} est le vecteur unitaire selon la direction du lien entre les particules i et j . De plus la règle de somme (3.17) s'applique dans notre problème comme $M_{i\alpha,i\beta} = -\sum_{j \neq i} M_{i\alpha,j\beta}$. Les (dN) équations du mouvement pour un système monoatomique s'écrivent alors en fonction de $M_{\alpha\beta}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ comme :

$$m\ddot{\mathbf{u}}(\mathbf{R}) = -\frac{\partial U^{harm}}{\partial \mathbf{u}(\mathbf{R})} = -\sum_{\mathbf{R}'} \mathbf{M}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \mathbf{u}(\mathbf{R}') \quad (3.19)$$

où m est la masse des particules (égale à 1 dans nos simulations). Nous voyons alors comment les problèmes (3.7,3.10) se transposent vers la résolution de l'équation (3.19) qui s'écrit sous forme compacte comme l'équation d'Euler-Lagrange $\boxed{m\ddot{\underline{u}} + \underline{\underline{M}} \cdot \underline{u} = 0}$. La recherche de solutions de type ondes planes ($\propto \exp i(k \cdot \underline{r} - \omega \cdot t)$) transforme le problème d'Euler-Lagrange ci-dessus en un problème aux valeurs propres $(m\omega^2 - \underline{\underline{M}}) \cdot \underline{\mathbb{I}} = 0$. Ainsi, dans nos verres à température nulle pour lesquels l'approximation harmonique reste valable, afin de résoudre les équations de propagation des ondes élastiques (3.7,3.10,3.19) dans nos matériaux, nous avons à déterminer la matrice dynamique (3.18) pour nos systèmes et à la diagonaliser afin d'obtenir les valeurs propres et vecteurs propres associés au problème d'Euler-Lagrange, la donnée de ces modes propres de vibration nous permettant ainsi d'obtenir entre autres la densité des modes de vibration, quantité mesurable expérimentalement dans des verres de silice par exemple [64, 177, 178, 179, 180, 182], ou bien des verres de polymères [191, 192, 193, 194] comme nous le présenterons plus loin. Nous allons présenter brièvement maintenant la prédiction théorique de cette densité d'état pour un cristal harmonique selon la méthode de Debye.

Par définition la densité d'états des modes normaux de vibrations solutions du problème aux valeurs propres associé au problème d'Euler-Lagrange s'écrit sous la forme :

$$g(\omega) = \sum_s \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^d} \delta(\omega - \omega_s(\mathbf{k})) \quad (3.20)$$

où s est l'indice de polarisation. L'approximation de Debye consiste à traiter les (dN) modes de vibration de notre système comme étant indépendants dans la limite des grandes longueurs d'ondes, le cristal pouvant alors être traité comme un continuum élastique. Chacune des branches de vibration s possède alors la même relation de dispersion linéaire $\omega = c_s k$ et la somme dans l'intégrale (3.20) est coupée sur une hypersphère de rayon k_D choisie pour contenir exactement autant de vecteurs d'ondes qu'il y a d'atomes N dans le cristal. En évaluant à 2D comme à 3D le

nombre de modes dont le vecteur d'onde est inférieur k_D , et en utilisant la relation de dispersion définissant la pulsation de Debye $\omega_D = c_s k_D$, nous obtenons :

$$g_D(\omega) = \begin{cases} \frac{2\omega}{\omega_D^2} & \text{avec, à 2D} & \omega_D = \left(\frac{8\pi\rho}{C_T^{-2} + C_L^{-2}} \right)^{1/2} \\ \frac{3\omega^2}{\omega_D^3} & \text{avec, à 3D} & \omega_D = \left(\frac{18\pi^2\rho}{2.C_T^{-3} + C_L^{-3}} \right)^{1/3} \end{cases} \quad (3.21)$$

où nous avons remplacé les indices de polarisation s par la nature des ondes associées suivant la dimension, T pour les ondes transverses (polarisation égale à 2 à 3D) et L pour les ondes longitudinales. Enfin, notons que dans certains cas la résolution du problème aux valeurs propres associé au problème d'Euler-Lagrange n'est pas réalisable, la raison essentielle étant le nombre trop grand d'équations à résoudre par diagonalisation exacte ou approchée de la matrice dynamique (3.18). Dans ce genre de problèmes, il existe une autre méthode qui consiste à se placer à une température proche de zéro de manière à se situer toujours dans l'approximation harmonique, et à effectuer une simulation de Dynamique Moléculaire après distribution aléatoire des vitesses à cette température en utilisant les méthodes développées dans le Chap. 2, Section 2.1.1 afin de laisser le système vieillir à cette très basse température. Après la phase de vieillissement effectuée, nous mesurons la fonction dite d'autocorrélation des vitesses pendant un certain nombre de pas d'intégration de Dynamique Moléculaire (nous verrons de manière plus technique cette méthode dans la Section 3.3), fonction définie comme :

$$C_{vv}^j(t) = \left\langle \frac{\underline{v}_j(t) \cdot \underline{v}_j(0)}{\underline{v}_j^2(0)} \right\rangle \quad (3.22)$$

où $\underline{v}_j(t)$ est la vitesse de la particule j à l'instant t . Alors, dans l'approximation harmonique, la densité d'état peut être reliée à la fonction (3.22) par une transformée de Fourier [18] temporelle :

$$g(\omega) = \frac{1}{N} \sum_j \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} \cdot C_{vv}^j(t) \cdot dt \quad (3.23)$$

Notons que la fonction d'autocorrélation (3.22) étant une fonction paire du temps, seul le terme en cosinus dans l'équation (3.23) contribue à la somme. Nous utiliserons cette méthode pour obtenir la densité d'état des modes de vibrations dans nos verres modèles 3D.

3.2 Réponse à une déformation uniaxiale et de cisaillement : coefficients élastiques et champ non-affine

La détermination des constantes élastiques d'un matériau constitue un des aspects les plus importants de la physique des matériaux. En effet, avoir accès à la connaissance des coefficients élastiques permet d'obtenir, naturellement, des informations sur la résistance et la stabilité du

matériau, mais aussi de confronter des modèles de structures théoriques microscopiques par exemple à des quantités macroscopiques mesurables expérimentalement.

La mesure des coefficients élastiques dans les matériaux constitue ainsi un véritable test expérimental/théorique pour prédire des modèles de champs de forces atomiques. À l'évidence, numériquement, le calcul de ces constantes élastiques nécessite des méthodes adaptées aux simulations sur ordinateur et si possible conformes au langage expérimental. Depuis les premiers travaux numériques sur la détermination de ces coefficients élastiques dans des amorphes métalliques [104, 105, 106], un grand nombre d'études théoriques pour la simulation ont été développées [107]-[113] afin de tenir compte des structures des amorphes.

Nous allons développer très succinctement ces méthodes, et ceci afin de les appliquer à nos simulations. En outre, nous montrerons les limites de ces approches et la nécessité de tenir compte de termes fluctuants [110, 115] dans le calcul des contraintes au niveau microscopique, termes qui jouent un rôle y compris à température nulle, où l'effet de la température serait "remplacé" par des fluctuations dans l'écart au champ de déplacement affine en réponse à une sollicitation [116]. Ainsi, nous allons tout d'abord développer l'approche harmonique pour montrer comment à partir des éléments de matrice dynamique il est possible d'obtenir une expression pour les coefficients élastiques dans nos matériaux, moyennant une hypothèse affine dans les champs de déplacements. Puis, en se basant sur des méthodes Parrinello-Raman [109, 112, 113], nous développerons une approche thermodynamique [107, 110, 115] qui inclura l'effet de température dans le calcul numérique des constantes élastiques. Enfin, nous appliquerons ces deux méthodes et montrerons comment estimer le terme de fluctuation à température nulle [116].

3.2.1 Approximation harmonique

Nous allons présenter dans cette partie l'expression des coefficients élastiques obtenue à partir de celle de la matrice dynamique (3.18) dans l'approximation harmonique dans la limite des petits déplacements et des grandes longueurs d'onde telles que la longueur d'onde (3.11) pour les ondes élastiques soit très grande par rapport à la distance interatomique. Dans cette limite, nous pouvons traiter notre matériau comme un continuum élastique, c'est-à-dire que si l'on considère le déplacement $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ comme variant très lentement d'une cellule du réseau à une autre, nous pouvons le remplacer par une fonction continue $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ égale à $\mathbf{u}(\mathbf{R})$, tel que \mathbf{r} appartient au réseau. De plus, si $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ varie lentement sur le champ d'application de $\mathbf{M}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$, alors dans la limite hydrodynamique, i.e. aux très grandes longueurs d'onde, nous pouvons utiliser le développement $\mathbf{u}(\mathbf{R}') = \mathbf{u}(\mathbf{R}) + (\mathbf{R}' - \mathbf{R}) \cdot \nabla \mathbf{u}(\mathbf{r}) |_{\mathbf{r}=\mathbf{R}}$. Notons que l'Éq. (3.14), par symétrie, est équivalente à la forme $U^{harm} = -\frac{1}{4} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} [\mathbf{u}(\mathbf{R}') - \mathbf{u}(\mathbf{R})] \mathbf{M}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') [\mathbf{u}(\mathbf{R}') - \mathbf{u}(\mathbf{R})]$, ce qui en insérant le développement de $\mathbf{u}(\mathbf{R}')$ conduit à l'expression :

$$U^{harm} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \alpha\beta\gamma\delta} \left(\frac{\partial}{\partial r_\gamma} u_\alpha(\mathbf{R}) \right) \left(\frac{\partial}{\partial r_\delta} u_\beta(\mathbf{R}) \right) E_{\gamma\alpha\delta\beta} \quad (3.24)$$

où le tenseur du 4ème ordre $E_{\gamma\alpha\delta\beta}$ s'exprime en fonction des éléments de matrice dynamique $E_{\gamma\alpha\delta\beta} = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}'} (R'_\gamma - R_\gamma) M_{\alpha\beta} (R'_\delta - R_\delta)$. Dans l'hypothèse du continuum élastique avec $\mathbf{u}(\mathbf{r})$

variant lentement, nous insérons alors dans l'équation (3.24) l'expression (3.3) du tenseur des petites déformations $\underline{\underline{\epsilon}}$, ce qui conduit à l'expression suivante pour les coefficients élastiques :

$$U^{harm} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \int d\mathbf{r} \epsilon_{\alpha\beta} K_{\alpha\beta\gamma\delta} \epsilon_{\gamma\delta} \quad (3.25)$$

$$K_{\alpha\beta\gamma\delta} = \frac{1}{8V} \sum_R [R_\alpha M_{\beta\delta} R_\gamma + R_\beta M_{\alpha\delta} R_\gamma + R_\alpha M_{\beta\gamma} R_\delta + R_\beta M_{\alpha\gamma} R_\delta] \quad (3.26)$$

où V est ici le volume de la cellule. A partir de l'expression (3.26), il est alors possible, par exemple de calculer les coefficients élastiques dans nos matériaux 2D, notamment d'obtenir l'expression des constantes de Lamé, $4\mu \equiv K_{xyxy} + K_{xyyx} + K_{yxxy} + K_{yxyx}$ et $4\lambda \equiv K_{xxxx} + K_{xxyy} + K_{yyxx} + K_{yyyy} - 4\mu$, à partir des éléments de matrice dynamique (3.18), soit :

$$\lambda_a^{2D} = \frac{1}{V} \sum_{ij} \left[r_{ij} t_{ij} n_{ij,x}^2 n_{ij,y}^2 + r_{ij}^2 c_{ij} \left(\frac{n_{ij,x}^4 + n_{ij,y}^4}{2} - 2n_{ij,x}^2 n_{ij,y}^2 \right) \right] \quad (3.27)$$

$$\mu_a^{2D} = \frac{1}{V} \sum_{ij} r_{ij}^2 c_{ij}^2 n_{ij,x}^2 n_{ij,y}^2 \quad (3.28)$$

où V est ici le volume de la cellule de simulation et la somme s'effectue sur toutes les paires de particules. Notons que l'expression à 3D est identique en tenant compte du fait que dans nos matériaux isotrope $K_{xyxy} = K_{yzzy} = K_{yxxy}$ avec toutes les permutations circulaires qui découlent de cette symétrie globale. Dans les équations (3.27,3.28), nous avons assigné un index a pour rappeler que pour l'obtention de ces expressions, le champ de déplacement est supposé *affine* à toutes les échelles, donc y compris à l'échelle atomique. Ces expressions seront donc à distinguer, par la suite, de celles que nous pouvons obtenir par une mesure moyenne des résultats de l'application d'une déformation macroscopique à nos matériaux, de type uniaxiale ou bien de cisaillement. Nous verrons par la suite comment effectuer un tel protocole numérique, ceci nous permettant alors de tester l'affinité des déplacements.

Nous allons présenter maintenant une approche dite thermodynamique, permettant d'inclure des termes, dans le calcul des coefficients élastiques, qui tiennent compte de la température, mais aussi de la déformation imposée. Cette approche est beaucoup plus adaptée au type de matériaux que nous étudions, et nous verrons qu'elle permet d'inclure des effets liés à la nature même de l'état amorphe.

3.2.2 Approche thermodynamique

Comme discuté précédemment, une méthode appropriée pour traiter les déformations d'un point de vue microscopique est la méthode de Parrinello-Raman [109, 112, 113] qui consiste à considérer le système étudié dans des cellules périodiques de forme variable. Ainsi, dans un système avec conditions aux limites périodiques, la cellule de simulation peut être définie par trois vecteurs indépendants $\mathbf{h}_1, \mathbf{h}_2, \mathbf{h}_3$ constituant les bords d'une boîte parallépipédique. Les

coordonnées cartésiennes de ces trois vecteurs peuvent être utilisées pour construire une matrice (3×3) définie comme $\underline{h} \equiv (\mathbf{h}_1, \mathbf{h}_2, \mathbf{h}_3)$, ce qui permet d'écrire les coordonnées de tout point \mathbf{R} de la cellule comme $\mathbf{R} = \underline{h}\mathbf{X}$, où le vecteur de remise à l'échelle \mathbf{X} possède des composantes comprise entre $[0, 1]$. L'intégrale sur \mathbf{R} est reliée à celle sur \mathbf{X} par un facteur d'échelle $\det \underline{h}$, qui représente le volume de la cellule V , ce qui permet ainsi de pouvoir exprimer par exemple la densité particulière comme $\rho(\mathbf{R}) = \rho(\mathbf{X})(\det \underline{h})^{-1}$. Nous nous donnons alors une métrique qui s'exprime sous forme tensorielle $\underline{G} = \underline{h}^T \underline{h}$ où \underline{h}^T est le transposé de \underline{h} . Avec la donnée de cette métrique, le produit scalaire devient $\mathbf{R} \cdot \mathbf{R}' = \mathbf{X} \cdot \underline{G} \cdot \mathbf{X}'$ avec la notation d'Einstein sur les indices. Comme nous l'avons vu dans la précédente Section 3.1, Éq. (3.3), la théorie de l'élasticité décrit la déformation d'une configuration par rapport à une configuration de référence via l'expression d'un tenseur de déformation. Ce tenseur est construit en reliant le vecteur connectant deux points dans la configuration déformée au déplacement correspondant des mêmes points dans la configuration de référence. Soit \underline{h}_0 l'état de référence de la cellule de simulation, le tenseur des déformations s'écrit :

$$\underline{\varepsilon} = \frac{1}{2} [(\underline{h}_0^T)^{-1} \underline{h}^T \underline{h} (\underline{h}_0)^{-1} - \underline{1}] = \frac{1}{2} [(\underline{h}_0^T)^{-1} \underline{G} (\underline{h}_0)^{-1} - \underline{1}] \quad (3.29)$$

où $\underline{1}$ est le tenseur Identité. Cette expression n'est en fait rien d'autre que le tenseur d'Euler-Lagrange (3.1) valable y compris pour les grandes déformations. La variable conjuguée au tenseur des déformations (3.29), au sens du travail élémentaire effectué sur le système, peut être écrite sous la forme $\delta W = V_0 \text{Tr}(\underline{\tau} \delta \underline{\varepsilon})$ définissant le tenseur de tension thermodynamique $\underline{\tau}$, et $V_0 \equiv \det \underline{h}_0$, le volume du système dans la configuration de référence. Ce tenseur se ré-écrit sous la forme du tenseur des contraintes de Cauchy :

$$\underline{\sigma} = \frac{V_0}{V} \underline{h} (\underline{h}_0)^{-1} \underline{\tau} (\underline{h}_0^T)^{-1} \underline{h}^T \quad (3.30)$$

Notons que tandis que le tenseur de Cauchy $\underline{\sigma}$ a un sens au niveau mécanique puisqu'il est la dérivée de l'énergie libre par rapport à la déformation incrémentale dans la configuration actuelle, la tension $\underline{\tau}$ est une quantité purement thermodynamique qui ne possède pas à proprement parler d'interprétation mécanique, notamment parce qu'elle est la dérivée de l'énergie libre par rapport à la déformation calculée à partir de la configuration de référence. Néanmoins, dans la limite des petites déformations, ces deux quantités deviennent identiques (voir l'Éq. (3.3)). À partir de ce formalisme, il est alors possible d'obtenir l'expression des constantes élastiques pour un matériau dont l'interaction entre particules est modélisée par un potentiel de paire $\Phi(r)$. Pour cela, nous utiliserons l'approche développée par Hoover et *al.* [107], partant de l'expression de l'énergie libre en terme d'intégrale configurationnelle :

$$\exp(-\beta F) = V^N \int d\mathbf{X}_1 \dots d\mathbf{X}_N \exp(-\beta H(\{\underline{h}\mathbf{X}_i\})) \quad (3.31)$$

où $H(\{\mathbf{R}_i\}) = \sum_{ij} \Phi(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)$ est l'énergie potentielle d'interaction. La dérivée par rapport à la déformation se développe comme $dF = \text{Tr}(\frac{\partial F}{\partial \underline{G}} \underline{G}) = 2 \text{Tr} \underline{h}_0 \frac{\partial F}{\partial \underline{G}} \underline{h}_0^T d\underline{\varepsilon}$, ce qui conduit à la matrice de tension thermodynamique :

$$V_0 \underline{\tau} = Nk_B T \underline{h}_0 \underline{G}^{-1} \underline{h}_0^T + \underline{h}_0 \left\langle \sum_{ij} \left(X_{ij} \otimes X_{ij} \right) \frac{\Phi(\mathbf{R}_{ij})}{R_{ij}} \right\rangle \underline{h}_0 = NK_B T \underline{h}_0 \underline{G}^{-1} \underline{h}_0^T + \langle \hat{T} \rangle \quad (3.32)$$

où les crochets $\langle \cdot \rangle$ représentent une moyenne canonique. Dans le cas de petits déplacement pour lesquels $\underline{h}_0 \equiv \underline{h}$, le premier terme devient la contrainte cinétique, l'Éq. (3.32) se réduisant à la formule habituelle d'Irving-Kirkwood [117]. Le terme \hat{T} représente la contribution de l'énergie potentielle au tenseur des contraintes microscopique. Par définition, les constantes élastiques sont les dérivées de la contrainte par rapport à la déformation (cf. Éq. (3.2)) dans la limite de déformation nulle (contrainte nulle sur chaque atome). Ainsi, si l'on dérive encore une fois l'expression (3.32) par rapport à la déformation dans la limite de déformation nulle, il est possible d'obtenir comme d'ordinaire les constantes élastiques :

$$K_{\alpha\beta\gamma\delta} = \left. \frac{\partial t_{\alpha\beta}}{\partial \varepsilon_{\gamma\delta}} \right|_{\varepsilon=0} = 2Nk_B T (\delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta} + \delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\gamma}) - \frac{V_0}{k_B T} [\langle \hat{T}_{\alpha\beta} \hat{T}_{\gamma\delta} \rangle - \langle \hat{T}_{\alpha\beta} \rangle \langle \hat{T}_{\gamma\delta} \rangle] + K_{\alpha\beta\gamma\delta}^{Born} \quad (3.33)$$

Dans l'équation (3.33), le terme entre crochets est appelé terme de *fluctuation*. Il est sensé être une correction au dernier terme, appelé terme de Born. Ce terme s'écrit en fonction des $t_{ij} = \partial\Phi(R_{ij})/\partial R_{ij}$ et $c_{ij} = \partial^2\Phi(R_{ij})/\partial R_{ij}^2$ rencontrés dans l'Éq. (2.13) de la précédente Section 2.2.2, et des vecteurs unitaires \underline{n}_{ij} entre les particules i et j dirigés selon la direction du lien (i, j) , comme :

$$K_{\alpha\beta\gamma\delta}^{Born} = \frac{1}{V_0} \left\langle \sum_{ij} n_{ij,\alpha} n_{ij,\beta} n_{ij,\gamma} n_{ij,\delta} r_{ij} (r_{ij} c_{ij} - t_{ij}) \right\rangle \quad (3.34)$$

Toute la problématique de la limite athermique de l'équation (3.33) réside dans le rôle du terme de fluctuation. À priori, une première approche consisterait à penser que le numérateur de ce terme tendrait plus rapidement vers zéro que le dénominateur de façon à ce que le terme de fluctuation disparaisse dans cette limite de température nulle. En fait, nous allons montrer que la contribution de ce terme dans le calcul des constantes élastiques des amorphes athermiques ne peut être négligé. Pour cela, nous allons utiliser l'approche de Lutsko [110], qui consiste à ne pas considérer la dérivation de la tension à \mathbf{X} constant dans l'équation (3.33), mais plutôt à fixer la force sur chaque atome égale à zero dans la configuration déformée. Ainsi en d'autres termes, nous autorisons la relaxation de la configuration déformée avant de calculer les contraintes. Lutsko a pu montrer que cette relaxation fournit une contribution à l'élasticité égale à la limite de température nulle du terme de fluctuation. Pour cela, nous écrivons les constantes élastiques :

$$K_{\alpha\beta\gamma\delta} = \left. \frac{\partial t_{\alpha\beta}}{\partial \varepsilon_{\gamma\delta}} \right|_{\mathbf{F}^i=0} \quad (3.35)$$

où $\mathbf{F}^i = 0$ indique la contrainte que les forces sur les particules doivent rester constantes au cours de la déformation. Les variables pertinentes dans ce problème sont alors les coordonnées

réduites \mathbf{X}_i et le tenseur des déformations $\underline{\varepsilon}$. Ainsi, en utilisant les règles de dérivations $\left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_z = \left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_y + \left. \frac{\partial f}{\partial y} \right|_x \frac{\partial y}{\partial x} \Big|_z$, et $\left. \frac{\partial z}{\partial x} \right|_y \frac{\partial x}{\partial y} \Big|_z = - \left. \frac{\partial z}{\partial y} \right|_x$, les constantes élastiques (3.35) deviennent :

$$\underline{K} = \left. \frac{\partial t}{\partial \varepsilon} \right|_{X_i} - \frac{\partial t}{\partial X_i} \left(\frac{\partial F_j}{\partial X_i} \right)^{-1} \frac{\partial F_j}{\partial \varepsilon} \quad (3.36)$$

faisant apparaître la matrice dynamique $M_{ij} = \left(\frac{\partial F_j}{\partial X_i} \right)$ des dérivées secondes de l'énergie potentielle. Finalement, en utilisant la définition des forces F_j et des tensions t fonctions des dérivées de l'énergie potentielle, l'équation (3.36) se transforme alors sous la forme symétrique :

$$\underline{K} = \underline{K}^{Born} - \frac{\partial t}{\partial X_i} \left(\frac{\partial F_j}{\partial X_i} \right)^{-1} \frac{\partial t}{\partial X_j} \quad (3.37)$$

Il est alors possible de montrer que cette équation et la limite basse température de l'équation (3.33) sont bien identiques (ce que nous ne montrerons pas ici, il suffit de développer la contrainte et l'énergie en terme des déplacements atomiques dans la configuration de référence non déformée $H = H0 + \frac{1}{2} M_{ij} \delta X_i \delta X_j$, $t = t_0 + \frac{\partial t}{\partial X_i} \delta X_i$, et en calculant les intégrales gaussiennes qui en résultent, on peut s'apercevoir de cette équivalence). L'évaluation du second terme de droite de l'équation (3.37) est compliquée et par une méthode directe, nécessite l'inversion d'une matrice $(dN) \times (dN)$, ce qui limite la taille des systèmes étudiés. Une méthode qui permet de quantifier la valeur de ce terme de correction à température nulle dans les coefficients élastiques est d'effectuer directement une transformation affine macroscopique de la cellule de simulation et de mesurer la variation d'énergie entre l'état de référence et l'état déformé après relaxation. Nous allons développer maintenant numériquement une telle méthode.

3.2.3 Méthode numérique et champ non-affine

Afin de mesurer les valeurs des coefficients élastiques dans nos matériaux, nous avons présenté précédemment des méthodes théoriques qui font intervenir dans le calcul de ces constantes élastiques des fonctions dépendant du potentiel d'interaction de paire ainsi, et c'est là que se situe toute la problématique de ces méthodes numériques, que du choix de l'état de référence atomique (contraint, non contraint...). Une méthode qui s'affranchit de cette réflexion, et qui est couramment utilisée expérimentalement, consiste à utiliser la loi d'Hooke reliant la contrainte à l'énergie mécanique dissipée sous une déformation uniaxiale par exemple, comme de cisaillement pur. En effet, comme nous l'avons vu dans la Section 3.1, la contrainte est une variable conjuguée de la déformation et s'exprime par la loi d'Hooke $\sigma_{ij} = \partial \delta E / \partial \varepsilon_{ij}$. À l'aide de cette loi d'Hooke, il est alors possible de remonter à la valeur des coefficients de Lamé (λ, μ) . Pour cela, nous mesurons la différence dans les composantes du tenseur des contraintes, moyenné sur toute la cellule de simulation, et divisé par la déformation moyenne appliquée avant et après l'application de la déformation. Numériquement, nous procédons ainsi :

1. Chaque configuration est minimisée en utilisant l'algorithme HFTN de la Section 2.1.2. Une fois la minimisation effectuée, nous mesurons les composantes moyennes du tenseur des contraintes en utilisant les Éq. (3.30) et (3.32) dans la limite des petites déformations (pour lesquels $\underline{h}_0 \equiv \underline{h}$ et dans la limite de température nulle, le terme de pression cinétique dans (3.32) tend vers zéro, la formulation devient alors celle d'Irving-Kirkwood [117]) ce qui caractérise l'état de contrainte de référence.
2. Nous faisons subir à notre matériau une déformation affine ϵ_{xx} dans le cas d'une élongation uniaxiale, et ϵ_{xy} dans le cas d'un cisaillement pur, déformation appliquée à la boîte de simulation tout comme aux particules à 2D et à 3D. Dans le cas d'une élongation uniaxiale dans la direction x , la transformation est effectuée en remettant à l'échelle la taille de la cellule [$L_x \rightarrow L_x(1 + \epsilon_{xx})$] et les positions atomiques $r_x \rightarrow r_x(1 + \epsilon_{xx})$. Dans le cas d'un cisaillement pur (seulement effectué à 2D), nous utilisons l'algorithme de Lees-Edwards [13] conjointement à une remise à l'échelle des positions $r_x \rightarrow r_x + \epsilon_{xy}r_y$.
3. Une fois la transformation appliquée, nous minimisons l'énergie potentielle du système en conservant la déformation aux bords à l'aide du même algorithme HFTN. L'état minimisé atteint, comme pour l'étape (1), nous calculons les composantes du tenseur des contraintes moyenné sur toute la cellule de simulation.

Ces trois étapes effectuées, les coefficients de Lamé s'obtiennent à 2D comme à 3D par les relations $\lambda = \frac{\Delta\sigma_{yy}}{\epsilon_{xx}}$ et $\mu = \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta\sigma_{xx}}{\epsilon_{xx}} - \frac{\Delta\sigma_{yy}}{\epsilon_{xx}} \right)$ dans le cas d'une élongation uniaxiale, et $\mu = \frac{\Delta\sigma_{xy}}{2\epsilon_{xy}}$ dans le cas d'un cisaillement pur, où $\Delta\sigma_{\alpha\beta} = -(\sigma_{\alpha\beta}^{def} - \sigma_{\alpha\beta}^{ref})$. Nous avons déterminé ces coefficients à $T = 0$ dans nos matériaux amorphes modèles de type Lennard-Jones à 2D et 3D en fonction de la taille des systèmes étudiés, à partir des expressions issues du terme de Born ((3.27),(3.28),(3.34)) et de la méthode numérique décrite précédemment. Les résultats de ces calculs sont présentés sur la Fig. 3.1. Nous voyons, sur cette figure, que le terme de relaxation apparaissant dans l'équation (3.37) peut être responsable d'une erreur d'estimation d'un facteur 2 dans le calcul des coefficients de Lamé à 2D comme à 3D par rapport au calcul supposant une déformation affine des particules à toutes les échelles.

La contribution du terme de relaxation tendrait donc à diminuer la valeur du module de cisaillement μ par rapport à la prédiction affine, et à augmenter le coefficient λ . Notons que la compressibilité $B = \lambda + 2\mu/d$ reste inchangée par rapport à la prédiction affine aussi bien à 2D qu'à 3D, ce qui veut dire que le terme de relaxation ne contribue pas de manière significative à un incrément de la pression *isotrope* sous élongation, mais aurait plutôt tendance à être associé à une déformation de cisaillement (à cause de la sous estimation du module de cisaillement). Nous pouvons déduire de ces deux figures (3.1) que l'échec de la formule de Born, qui suppose une transformation affine de toutes les particules à toutes les échelles, peut être relié à l'existence d'un champ de déformation *non-affine* qui emmagasinerait une grande part de l'énergie injectée au système sous la déformation imposée. Ce champ de déplacement est alors défini comme la différence du champ de déplacement actuel des atomes dans la configuration déformée après relaxation avec ce que serait ce champ si ces mêmes atomes se déplaçaient de manière affine. Une visualisation de ce champ de déplacement non-affine est représenté à 2D sur la Fig. 3.2 et

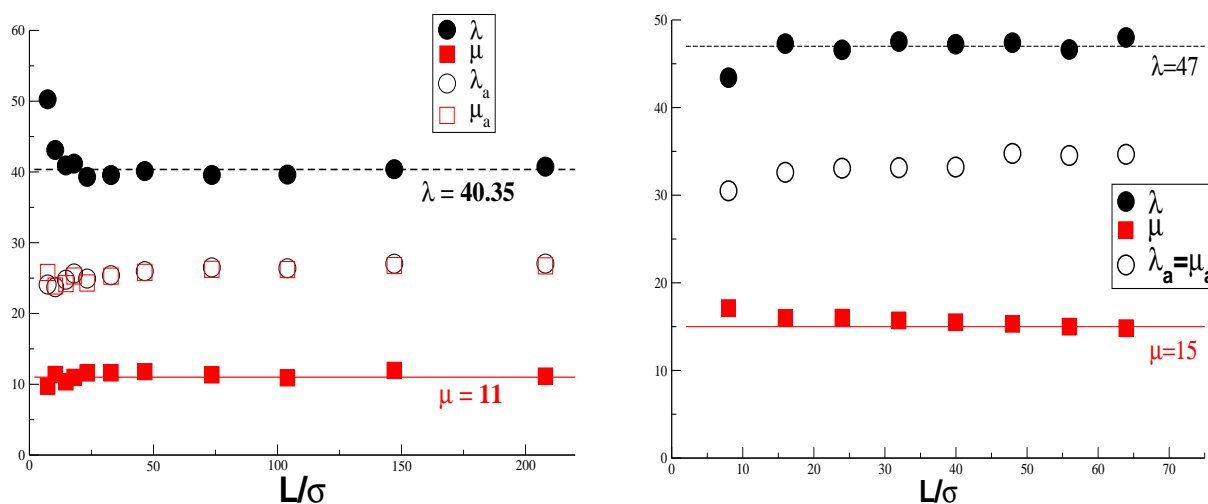


FIG. 3.1 – **Gauche** : Constantes de Lamé moyennes dans des verres de Lennard-Jones 2D à $T = 0$ en fonction de la taille L . **Droite** : Mêmes quantités que la figure de gauche pour des systèmes 3D ayant subi un protocole de refroidissement “rapide”. Dans ces deux figures, les symboles pleins correspondent au calcul direct utilisant la loi de Hooke, tandis que les symboles vides sont ceux issus des formules ((3.27),(3.28),(3.34)).

à 3D sur la Fig. 3.3

À 2D, sur la Fig. 3.2, la composante non-affine δu des déplacements atomiques est représentée sur un système de grande taille ayant subi une élongation macroscopique dans la direction x (figure de gauche) aussi bien qu’un cisaillement pur (figure de droite). Dans les deux cas, la même configuration de référence est utilisée. Nous remarquons sur ces deux figures, que dans certaines régions, le déplacement des atomes est beaucoup plus grand que celui attendu pour un déplacement affine. À 2D, la contrainte géométrique joue un rôle important. En effet, la seule manière pour une particule de se déplacer transversement à la direction d’élongation en conservant le transport d’énergie mécanique est d’organiser ce déplacement transverse de manière rotationnelle en cohérence avec le déplacement des particules voisines. Ceci est confirmé visuellement sur la Fig. 3.2, où le champ non-affine semble être corrélé à courte distance aussi bien qu’à des distances intermédiaires. À 3D, sur la Fig. 3.3, cette même composante non-affine est représentée en projection sur le plan (x, z) contenant la direction de déformation (figure de gauche), là aussi sur un système de grande taille ($L = 40\sigma$). Le plan de projection choisi se situe en $y = 0$ et nous avons représenté sur celui-ci la contribution au champ de déplacement non-affine de toutes les particules se situant entre $y = -2$ et $y = 2$. Comme à 2D, nous décelons des structures tourbillonnaires fortement corrélées à courte distance aussi bien qu’à distance intermédiaire avec toutefois un effet tourbillonnaire moins marqué qu’à 2D. Notons que le champ non-affine possède un comportement identique sur d’autres types de plan que le plan considéré sur la Fig. 3.3. Ceci se comprend notamment par le comportement des particules possédant un champ de déplacement non-affine parmi les 10% les plus élevés (figure droite de la Fig. 3.3) suggérant un cluster de particules les plus mobiles traversant tout le volume de la boîte de simulation.

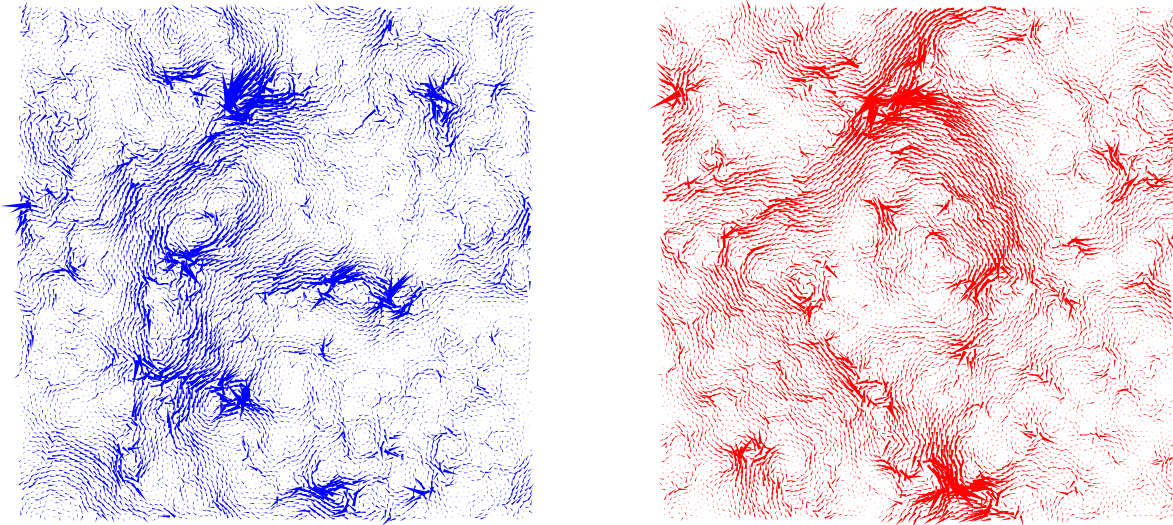


FIG. 3.2 – **Gauche** : Champ de déplacement *non-affine* généré par une déformation macroscopique uniaxiale $\varepsilon_{xx} = 10^{-5}$ sur un verre Lennard-Jones 2D contenant $N = 10000$ particules à $T = 0$. **Droite** : Partie *non-affine* du champ de déplacement linéaire réversible $\underline{u}(\underline{r})$ généré par une déformation de cisaillement pur $\varepsilon_{xy} = 10^{-5}$ sur la même configuration que celle utilisée pour la figure de gauche. La longueur des flèches est proportionnelle à l'intensité du déplacement.

3.2.4 Caractérisation du champ non-affine

Comme nous l'avons mentionné dans l'étape (1) du protocole numérique précédent (p. 53), l'utilisation, et des Éq. (3.30) et (3.32), et de la loi de Hooke, n'est valable que dans la limite des petites déformations, pour lesquelles on s'attend à ce que la variation des coefficients élastiques (λ, μ) ne dépende pas de la sollicitation imposée. À 2D, tel est le cas pour une plage de valeurs de la déformation $10^{-7} \leq \varepsilon_{xx/xy} \leq 10^{-4}$, ainsi, le champ non-affine obtenu à 2D sur la Fig. 3.2 pour un taux de déformation $\varepsilon_{xx} = 10^{-5} = \varepsilon_{xy}$ est strictement linéaire en ε .

À 3D, la plage de valeur en question se situe entre 10^{-9} et 10^{-6} comme représenté sur la Fig. 3.4. Sur cette figure, nous avons présenté les différents moments $\langle \delta \underline{u}^{2n} \rangle^{1/2n}$ du champ de déplacement non-affine moyenné sur un ensemble M de configurations pour la taille $L = 40\sigma$ (cf. Tab. 2.1, p. 19) et pour les deux types de protocoles "lent" et "rapide". Quantitativement, ces différents moments se comportent à l'identique pour les deux types de protocoles. Pour $\varepsilon \ll \varepsilon_p \approx 10^{-6}$ tous les moments sont identiques (à un facteur numérique près) et varient linéairement avec la déformation. Au seuil ε_p , les moments augmentent soudainement et diffèrent de plus d'un ordre de grandeur, suggérant une dépendance inhomogène du champ non-affine avec la déformation.

Enfin, comme résumé dans le Tab. 3.1, nous remarquons une dépendance en taille du seuil ε_p signifiant un régime élastique limite à de plus petites déformations quand la taille L des systèmes est grande.

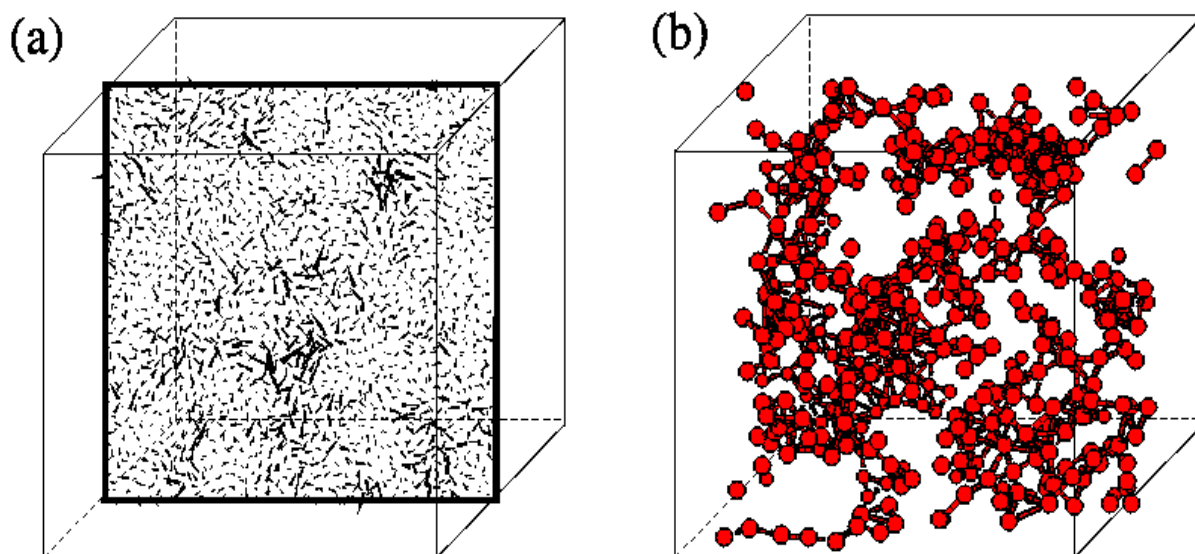


FIG. 3.3 – Partie *non-affine* du champ de déplacement linéaire réversible $\underline{u}(\underline{r})$ pour une élongation uniaxiale macroscopique $\epsilon_{xx} = 10^{-7}$ dans un verre Lennard-Jones à 3D contenant $N = 62500$ atomes ($L = 40\sigma$) : (a) projection sur le plan (x, z) du déplacement de toutes les particules proches du plan. La longueur des flèches est proportionnelle à l'intensité du déplacement. (b) ensemble des particules de la même configuration ayant un champ non-affine parmi les 10% les plus élevés en amplitude. Les liens entre particules représentent les liaisons entre particules et plus proches voisins. Nous notons que ce sous-ensemble est fortement corrélé à courte distance bien que distribué homogènement dans toute la cellule de simulation.

3D, $\rho = 0.98$		
N	L/σ	ϵ_p
4000	16	2.10^{-3}
13500	24	2.10^{-5}
32000	32	4.10^{-6}
62500	40	9.10^{-7}
108000	48	1.10^{-7}
171500	56	7.10^{-8}
256000	64	1.10^{-7}

TAB. 3.1 – Variation du seuil de plasticité ϵ_p en fonction de la taille L à 3D pour le protocole rapide, moyenné sur les ensembles M référencés dans le Tab. 2.1, p. 19.

Nous allons maintenant attacher une importance particulière à la caractérisation du champ de déplacement non-affine dans nos systèmes 3D pour lesquels une étude supplémentaire a été développée en fonction de la taille, du protocole de refroidissement et du taux de déformation ϵ_{xx} . En effet, comme présenté dans la Fig. 3.4, le caractère élastique de la déformation a été vérifié par l'application d'une transformation de sens opposé à celui de la première élongation, permettant de mesurer ce que nous avons appelé le champ de déplacement résiduel \underline{v}_i qui correspond alors au champ plastique. Ainsi, sur la Fig. 3.4, le premier moment $\langle \|\underline{v}_i\| \rangle_i$ de ce champ résiduel est présenté (symboles pleins). La Fig. 3.4 nous renseigne alors sur deux points

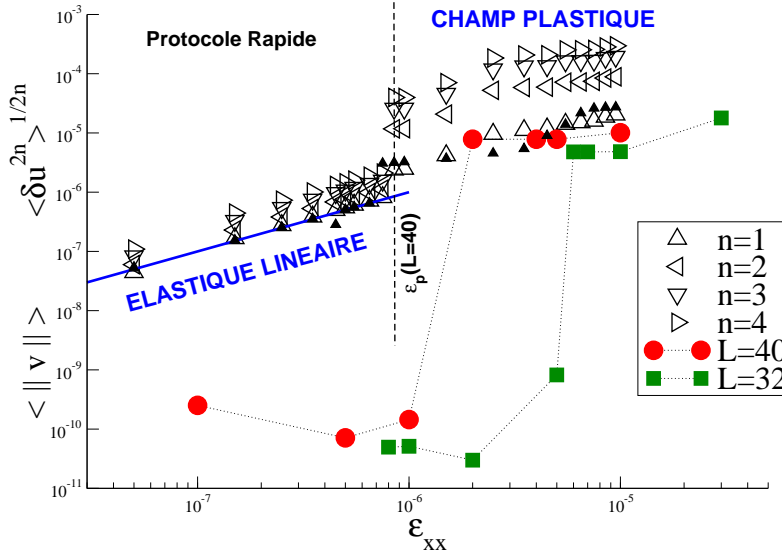


FIG. 3.4 – Différents moments du champ de déplacement non-affine $\langle \delta u^{2n} \rangle^{1/2n}$ pour $n = 1, 2, 3, 4$ en fonction du taux de déplacement ϵ_{xx} pour des systèmes de taille $L = 40\sigma$ dans le protocole de refroidissement “rapide” (symboles ouverts) et “lent” (symbole fermé). La ligne en gras représente l’ajustement linéaire $\langle \delta u^{2n} \rangle^{1/2n} \propto \epsilon_{xx}$. La ligne verticale en pointillé délimite le régime élastique $\epsilon_p(L) \approx 10^{-6}$ pour $L = 40\sigma$. Nous avons aussi représenté le champ plastique résiduel $\langle \| \underline{v} \| \rangle$ obtenu par une transformation inverse vers la configuration d’origine pour la taille $L = 40\sigma$ et $L = 32\sigma$. Notons que le champ résiduel en-dessous de $\epsilon_{xx} = 10^{-9}$ serait dû à l’erreur numérique et dans ce cas, les champs résiduels peuvent être considérés comme nuls. Le saut dans le comportement de la norme de ce champ résiduel correspond assez bien à celui des moments $\langle \delta u^{2n} \rangle^{1/2n}$. Enfin, notons que le seuil de plasticité ϵ_p dépend de la taille du système.

essentiels. Le premier est qu’en-dessous du seuil de plasticité $\epsilon_p(L)$, les régimes élastique (associé au champ résiduel) et linéaire élastique (associé à la variation des moments du champ non-affine) coïncident. Le deuxième point est qu’aux grandes déformations, le champ résiduel augmente fortement pour coïncider avec le premier moment du champ non-affine, ce qui suggère que dans ce régime où $\epsilon_{xx} > \epsilon_p$, le champ de déplacement non-affine est dominé par des événements plastiques.

Aussi, afin d’étudier plus précisément le degré de plasticité présent dans le champ non-affine en fonction de la déformation imposée, nous calculons le taux de participation pour le champ non-affine, défini comme :

$$P = \frac{1}{N} \frac{(\sum_i \delta u_i^2)^2}{\sum_i (\delta u_i^2)^2} \quad (3.38)$$

Ainsi, aux petites déformations, les déplacements doivent dépendre de l’élongation identiquement pour toutes les particules, ce qui conduit à un taux de participation (3.38) constant. En revanche, si au contraire seules quelques particules se déplacent avec la déformation imposée par rapport à d’autres immobiles, le taux de participation tend vers $1/N$. Ce taux de participation

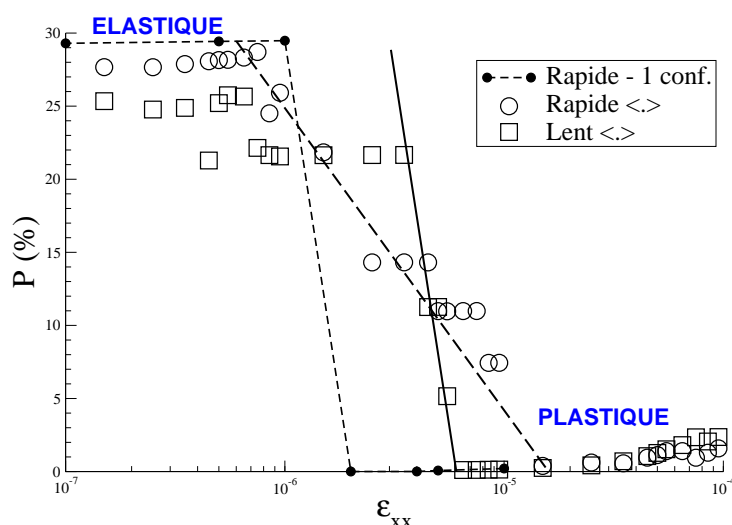


FIG. 3.5 – Taux de participation du champ de déplacement non-affine dans un système 3D contenant $N = 62500$ particules ($L = 40\sigma$) en fonction du taux de déformation uniaxial ϵ_{xx} et du protocole de trempe “lent” et “rapide”. Les lignes sont uniquement des guides visuels.

pour un système 3D contenant $N = 62500$ particules de taille $L = 40\sigma$ et soumis aux deux types de protocoles “lent” et “rapide” est représenté sur la Fig. 3.5. Nous voyons sur cette figure le même type de comportement que sur la Fig. 3.4 puisque le plateau de 25% de participation coïncide avec le régime linéaire élastique pour lequel tous les moments du champ de déplacement non-affine sont similaires et le champ plastique résiduel est négligeable (à l’erreur numérique près). Notons au passage qu’un quart des particules participent au champ de déplacement non-affine dans le régime élastique. Sur cette même Fig. 3.5, lorsque le taux de déformation excède le seuil de plasticité $\epsilon_p(L = 40\sigma) \approx 10^{-6}$, il chute de deux manières différentes suivant le type de protocole de refroidissement, mettant en évidence l’existence d’événements localisés. Notons que sur cette figure, les symboles creux représentent des données moyennées sur un ensemble M de configurations (cf. Tab. 2.1, p. 19). La différence de décroissance du taux de participation entre les deux protocoles est donc essentiellement due à un effet de moyenne et de dispersion. Dans le cas du protocole “rapide”, la dispersion des seuils ϵ_p est plus grande conduisant à une distribution plus large de ces seuils et à un effet de moyenne pour la décroissance du taux de participation. En revanche, nous nous sommes aperçus que cette même dispersion dans le cas du protocole “lent” était plus petite et par conséquent que la distribution des seuils était plus étroite. Dans le cas du protocole rapide, nous avons représenté pour une seule configuration le seuil $\epsilon_p(L)$ et la variation associée du taux de participation. Nous remarquons alors la ressemblance dans le comportement de cette variation pour les deux types de protocoles et nous pouvons en déduire ceci : l’effet d’un refroidissement lent semble résider dans le fait que la configuration est plus stable avec par conséquent des barrières d’énergie plus grandes et mieux identifiées. Néanmoins, en utilisant l’image du paysage de barrières énergétiques de la déformation plastique quasi-statique de Malandro et Lacks² [229] (que nous aborderons plus en détails

²Dans leur approche de la déformation quasi-statique sous cisaillement, Malandro et Lacks évaluent l’effet

dans le Chap. 5), même si les barrières énergétiques sont plus grandes, la courbure locale des minima d'énergie ne semble pas en être affectée.

Dans ce qui suit, concernant l'étude du champ non-affine à 2D comme à 3D, nous nous concentrerons sur le régime de réponse linéaire élastique. Les champs de déplacement non-affines seront normalisés par leur second moment $\delta u_i \mapsto \delta u_i / \langle \delta u_i^2 \rangle^{1/2}$. Ainsi, dans ce régime, les champs de déplacement non-affine ne dépendront pas de la déformation appliquée.

Afin de caractériser les structures tourbillonnaires apparaissant dans les champs non-affine à 2D et 3D (Fig. 3.2 et 3.3), nous avons développé plusieurs études systématiques.

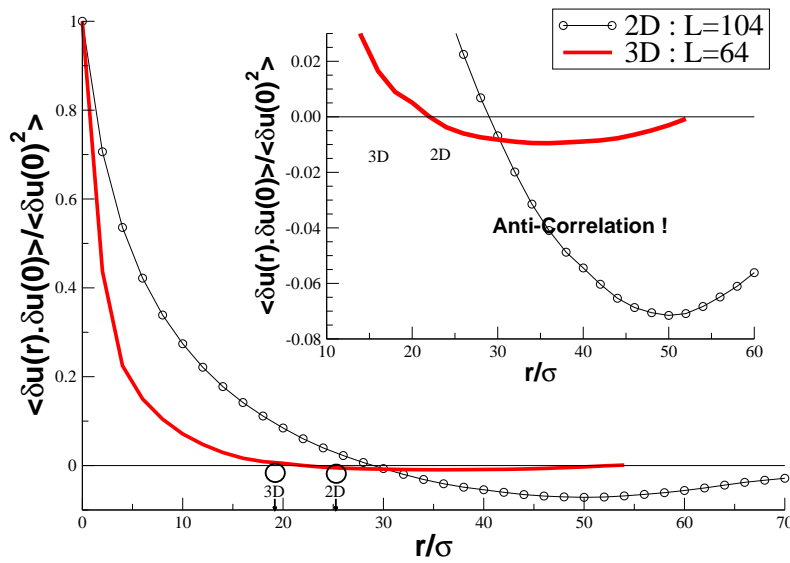


FIG. 3.6 – Fonction de corrélation $C(r)$ du champ de déplacement non-affine à 2D et 3D en fonction de la distance r entre particules. Cette fonction est moyennée sur l'ensemble des paires de particules et sur un ensemble de configurations. Nous avons représenté la fonction $C(r)$ à 2D pour un ensemble de 30 systèmes contenant $N = 10000$ particules ($L = 104\sigma$) dont un exemple de champ non-affine est représenté sur la Fig. 3.2. À 3D, cette fonction est calculée pour une configuration de $N = 256000$ particules ($L = 64\sigma$) ayant subi un protocole "rapide". Cette fonction se comporte identiquement pour ces deux systèmes à 2D et 3D avec, comme représenté dans l'insert de cette figure, une anticorrélation apparaissant à 2D pour $r_{2D} > 30\sigma$ et à 3D pour $r_{3D} > 23\sigma$.

En premier lieu, nous nous sommes donnés une fonction de corrélation scalaire du champ de vecteur, fonction utilisée par exemple en hydrodynamique turbulente pour étudier la vorticité. Une telle fonction de corrélation peut être donnée par l'expression $C(r) \equiv \langle \underline{\delta u}(r) \cdot \underline{\delta u}(0) \rangle$, où

du cisaillement sur le paysage énergétique. Ils montrent que le cisaillement dans le régime plastique provoque la disparition de minima locaux d'énergie potentielle qui rendent le système mécaniquement instable le forçant à se déplacer vers un autre minimum. Leur approche ne prédit pas la manière selon laquelle de tels réarrangements s'effectuent. Plus récemment, une étude de A. Lemaître et C. Maloney [231] a montré que ces réarrangements s'effectuent en cascade orientés selon l'axe principale de la déformation.

$\underline{\delta u}(r)$ est le champ de déplacement non-affine et la moyenne $\langle \cdot \rangle$ est prise d'une part sur l'ensemble des paires de particules (i, j) distantes de r et d'autre part sur un ensemble de configurations. Nous avons représenté le comportement de cette fonction de corrélation sur la Fig. 3.6 à 2D et 3D, sur laquelle nous pouvons voir apparaître un régime d'anticorrélation quand $r > 30\sigma$ à 2D et identiquement à 3D pour $r > 23\sigma$. Ce phénomène d'anticorrélation rend compte de la structure tourbillonnaire du champ de déplacement non-affine comme représenté à 2D sur la Fig. 3.2 et à 3D sur la Fig. 3.3. Néanmoins, comme discuté précédemment, nous voyons là-aussi que l'organisation du champ non-affine sous forme rotationnelle est moins évidente à 3D qu'à 2D, ceci se déduisant de la faible amplitude de l'anticorrélation à 3D par rapport à celle à 2D. Comme nous l'avons expliqué, ceci se comprend notamment en visualisant la structure complexe du champ non-affine à 3D (figure droite de la Fig. 3.3). Aussi, si la fonction de corrélation $C(r)$ caractérise correctement la structure tourbillonnaire du champ non-affine à 2D, à 3D, il nous faut développer une méthode plus appropriée

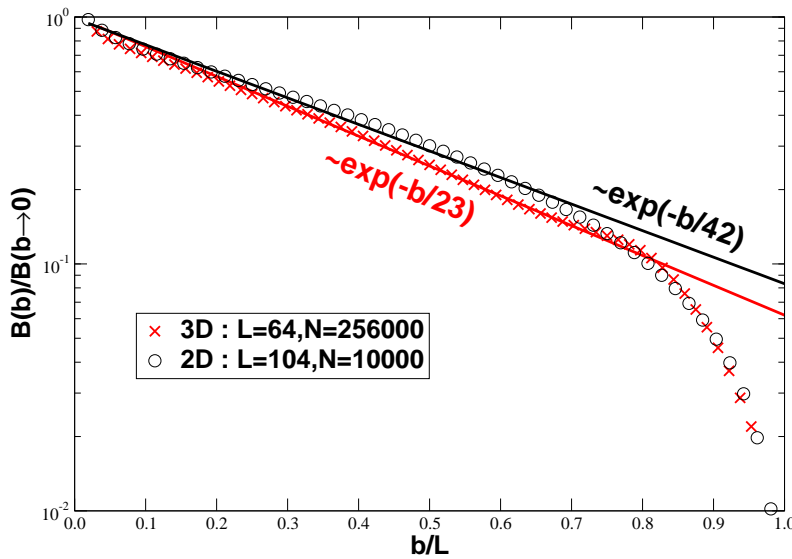


FIG. 3.7 – Amplitude de la fonction de corrélation normalisée $B(b)$ du champ de déplacement non-affine moyenné sur un élément de volume de côté b en fonction de la longueur “normalisée” b/L . Cette figure confirme le fait que les corrélations du champ non-affine décroissent exponentiellement avec une longueur caractéristique $\xi_{2D} \approx 42\sigma$ à 2D et $\xi_{3D} \approx 23\sigma$ à 3D. À 2D, la fonction $B(b)$ est moyennée sur un ensemble de 10 configurations, tandis qu'à 3D, elle n'est calculée que sur une seule configuration de grande taille.

Une deuxième méthode caractérisant les corrélations du champ non-affine sur des distances plus grandes que la distance interatomique peut être mise en oeuvre en effectuant une étude en *coarse-graining* de ce champ. Pour cela, nous définissons le champ *coarse-grainé* :

$$\underline{\delta U}_j(b) \equiv \frac{1}{N_j} \sum_{i \in V_j} \underline{\delta u}(r_i) \quad (3.39)$$

où N_j est le nombre de particules comprises dans l'élément de volume V_j de côté b . Une fois un tel champ défini, nous calculons sa fonction de corrélation normalisée :

$$B(b) \equiv \left(\frac{\langle \underline{\delta U}_j(b)^2 \rangle_j}{\langle \underline{\delta u}^2 \rangle} \right)^{1/2} \quad (3.40)$$

Une telle fonction (3.40) est représentée sur la Fig. 3.7 et tracée en fonction de l'élément de volume normalisé par la taille du système b/L pour un ensemble de 10 configurations contenant $N = 10000$ particules à 2D ($L = 104\sigma$) et pour une seule configuration de grande taille ($L = 64\sigma$) contenant $N = 256000$ particules à 3D. Nous remarquons sur cette figure la courbure de la fonction $B(b)$ aux grands b , ceci étant dû au fait que $B(b)$ doit tendre vers zéro pour b/L tendant vers 1 puisque le système est invariant par translation et le centre de masse du système est fixé. Aussi bien dans le cas 2D que 3D, nous trouvons que le champ non-affine *coarse-grainé* normalisé $B(b)$ décroît exponentiellement avec b/L , où L est la taille du système, avec une longueur caractéristique $\xi_{2D} \approx 42\sigma$ à 2D et $\xi_{3D} \approx 23\sigma$ à 3D. Ces longueurs ξ_{2D} et ξ_{3D} sont à relier aux distances pour lesquelles les fonctions $C(r)$ à 2D et 3D deviennent anticorrélées. En effet, si nous nous donnons la transformée de Fourier spatiale du champ non-affine comme :

$$\underline{\delta U}(\mathbf{k}) \equiv \sigma^3 \sum_{i=1}^N \underline{\delta u}(\mathbf{r}_i) \cdot e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} = \iiint d^3\mathbf{r} \underline{\delta u}(\mathbf{r}) \cdot e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (3.41)$$

$$\underline{\delta u}(\mathbf{r}) \equiv \frac{1}{2\pi} \iiint d^3\mathbf{k} \underline{\delta U}(\mathbf{k}) \cdot e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (3.42)$$

où σ^3 est un volume de taille atomique, et en généralisant la fonction de corrélation $C(r)$ comme :

$$C(\delta\mathbf{r}) \equiv \frac{1}{V} \iiint d^3\mathbf{r} \underline{\delta u}(\mathbf{r}) \cdot \underline{\delta u}(\mathbf{r} + \delta\mathbf{r}) \quad (3.43)$$

alors, $\underline{\delta U}(\mathbf{k})$ et la transformée de Fourier spatiale de $C(\delta\mathbf{r})$ sont reliées en posant $\mathbf{r} \equiv \mathbf{r}' + \delta\mathbf{r}$:

$$\begin{aligned} \|\underline{\delta U}(\mathbf{k})\|^2 &= \underline{\delta U}(\mathbf{k}) \cdot \underline{\delta U}^T(\mathbf{k}) = \iiint d^3\mathbf{r} \iiint d^3\mathbf{r}' \underline{\delta u}(\mathbf{r}) \cdot e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \cdot \underline{\delta u}(\mathbf{r}') \cdot e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}'} \\ &= V \cdot \tilde{C}(\mathbf{k}) \end{aligned} \quad (3.44)$$

L'équation (3.44) relie donc la transformée de Fourier spatiale du champ non-affine à celle de la fonction de corrélation (3.43). Plus généralement, les fluctuations statistiques du champ non-affine peuvent être étudiées par la donnée de la fonction $S(k) \equiv \frac{1}{N} \langle \|\underline{\delta U}(\mathbf{k})\|^2 \rangle$, qui est alors reliée à la fonction de distribution de paire (Éq. 2.10, p.17) par la relation $S(k) = \langle \underline{\delta u}^2 \rangle + \int d\mathbf{r} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) C(r) \rho g(r)$. Afin de montrer comment la fonction $B(b)$ (3.40) peut-être reliée à cette fonction $S(k)$ donc à la transformée de Fourier de la fonction $C(r)$, nous relierons le champ *coarse-grainé* (3.39) à la transformée de Fourier spatiale de la fonction de corrélation (3.44) par le calcul suivant :

$$\begin{aligned} \langle \underline{\delta U}_i(b)^2 \rangle_i &\equiv \left\langle \left(\frac{1}{b_i^3} \iiint_{V_{b_i}} d^3 \mathbf{r} \underline{\delta u}(\mathbf{r}) \right)^2 \right\rangle_i \\ &= \frac{V_b}{V} \sum_{i=1}^{\frac{V}{V_b}} \left(\frac{1}{b_i^3} \iiint_{V_{b_i}} d^3 \mathbf{r} \underline{\delta u}(\mathbf{r}) \right)^2 = \frac{V_b}{V} \sum_{i=1}^{\frac{V}{V_b}} \frac{1}{V_b^2} \iiint_{V_{b_i}} d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{r}' \underline{\delta u}(\mathbf{r}) \underline{\delta u}(\mathbf{r}') \end{aligned} \quad (3.45)$$

avec $V_b = b^3$. En posant $\mathbf{r}' = \mathbf{r} + \delta \mathbf{r}$, l'équation (3.45) s'écrit sous la forme :

$$\begin{aligned} \langle \underline{\delta U}_i(b)^2 \rangle_i &= \frac{1}{V} \sum_{i=1}^{\frac{V}{V_b}} \frac{1}{V_b} \iiint_{V_{b_i}-\mathbf{r}} d^3 \delta \mathbf{r} \iiint_{V_{b_i}} d^3 \mathbf{r} \underline{\delta u}(\mathbf{r}) \cdot \underline{\delta u}(\mathbf{r} + \delta \mathbf{r}) \\ &= \frac{1}{V} \sum_{i=1}^{\frac{V}{V_b}} \iiint_{V_{b_i}} d^3 \delta \mathbf{r} \cdot C_b(\delta \mathbf{r}) \simeq \frac{1}{V_b} \iiint_{V_b} d^3 \delta \mathbf{r} \cdot C_b(\delta \mathbf{r}) \end{aligned} \quad (3.46)$$

où nous avons utilisé pour l'obtention de l'équation (3.46) l'approximation selon laquelle tous les sous-volumes V_b sont équivalents. Par conséquent, le champ *coarse-grainé* $B^2(b)$ (Éq. 3.40) est donc relié à la moyenne sur un élément de volume b^d , où d est la dimension spatiale, de la fonction de corrélation $C(r)$, ce qui explique pourquoi des longueurs similaires apparaissent.

Notons que les vecteurs d'ondes \mathbf{k} doivent être choisis commensurablement par rapport aux dimensions de la cellule de simulation (cf. p. 45). Si nous avons pu montrer par la donnée du champ *coarse-grainé* $B(b)$ que le champ non-affine était corrélé à 2D aussi bien qu'à 3D sur des longueurs caractéristiques plus grandes que la longueur interparticulaire, nous n'avons pas encore pu quantifier géométriquement, notamment à 3D, la structure de ce champ non-affine de manière très claire. En fait, cela est possible en utilisant la définition précédente pour l'étude des fluctuations du champ non-affine $S(k)$, qui peut se décomposer en une partie longitudinale $S_L(k)$ et une partie transverse $S_T(k)$. En effet, étant donnée la transformée de Fourier (3.41) du champ non-affine, nous pouvons montrer que celui-ci peut se décomposer en une partie transverse $\underline{T}(\mathbf{k}) \equiv -k^{-2} \mathbf{k} \wedge (\mathbf{k} \wedge \underline{\delta U}(\mathbf{k}))$ et une partie longitudinale $\underline{L}(\mathbf{k}) \equiv k^{-2} \mathbf{k} (\mathbf{k} \cdot \underline{\delta U}(\mathbf{k}))$. Il est alors facile de vérifier que $\underline{\delta U} = \underline{T} + \underline{L}$, ainsi que les propriétés résultant de cette décomposition $\mathbf{k} \cdot \underline{\delta U} = \mathbf{k} \cdot \underline{L}$, $\mathbf{k} \wedge \underline{\delta U} = \mathbf{k} \wedge \underline{T}$ et $\mathbf{k} \cdot \underline{T} = \mathbf{k} \wedge \underline{L} = 0$. Dès lors, nous obtenons pour les quantités $S_T(k)$ et $S_L(k)$ les formulations suivantes :

$$k^2 S_T(k) \equiv \frac{k^2}{N} \langle \|\underline{T}(\mathbf{k})\|^2 \rangle = \frac{1}{N} \langle \|\sum_i \mathbf{k} \wedge \underline{\delta u}(\mathbf{r}_i) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i}\|^2 \rangle \quad (3.47)$$

$$k^2 S_L(k) \equiv \frac{k^2}{N} \langle \|\underline{L}(\mathbf{k})\|^2 \rangle = \frac{1}{N} \langle \|\sum_i \mathbf{k} \cdot \underline{\delta u}(\mathbf{r}_i) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i}\|^2 \rangle \quad (3.48)$$

Nous avons tracé ces deux fonctions à 2D et à 3D sur la Fig. 3.8 en fonction de la longueur d'onde $\lambda = 2\pi / \|\mathbf{k}\|$ définie dans l'équation (3.11). La moyenne $\langle \cdot \rangle$ est effectuée sur les dégénérescences associées à la longueur d'onde λ (cf. Éq. 3.11) ainsi que sur un ensemble de configurations dépendant de la taille L considérée.

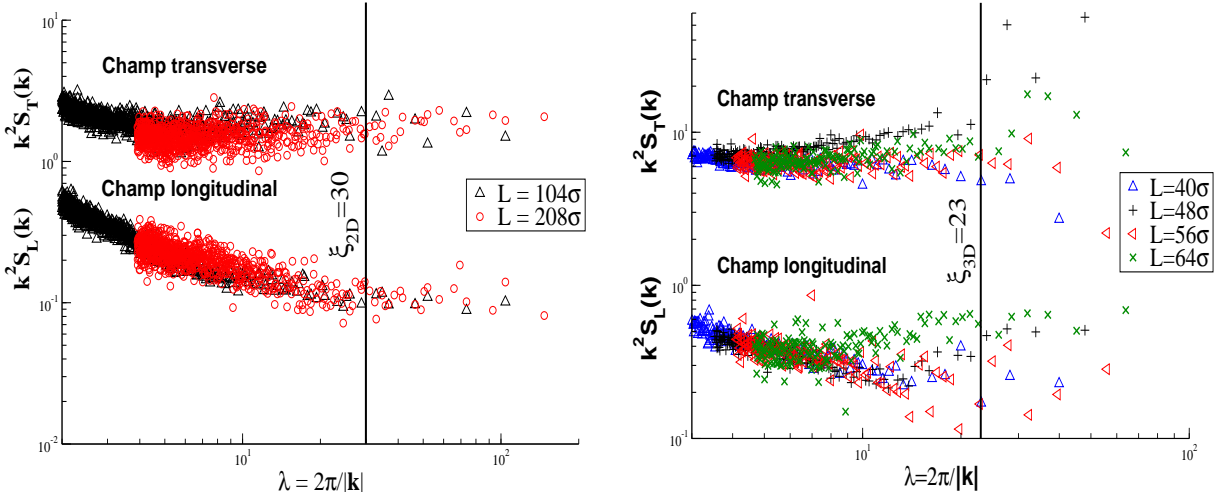


FIG. 3.8 – Carré de l'amplitude des transformées de Fourier des parties longitudinale $S_L(k)$ et rotationnelle $S_T(k)$ du champ de déplacement non-affine (cf. Éq. 3.47, 3.48) en fonction de la longueur d'onde $\lambda = 2\pi / \|\mathbf{k}\|$ définie dans l'équation (3.11). **Gauche** : Quantités calculées pour un ensemble de 30 configurations à 2D contenant $N = 10000$ particules pour une taille de système $L = 104\sigma$, ainsi que pour un ensemble de 10 configurations de $N = 40000$ particules pour une taille de système $L = 208\sigma$. **Droite** : Même quantités calculées pour différentes tailles de systèmes et moyennées sur un ensemble M de configurations dépendant de la taille de la cellule de simulation. À 2D comme à 3D, nous constatons que S_T et S_L ne dépendent pas de la taille du système considéré dans le régime dominé par le champ non-affine (λ petit). De plus, nous voyons aussi bien à 2D qu'à 3D, que la statistique se détériore pour les $\lambda > \xi_{2D/3D}$. D'autre part, nous remarquons que quelle que soit la dimension, le champ transverse domine le champ longitudinal, justifiant la forme tourbillonnaire du champ non-affine à 2D et 3D.

Dans les deux cas, là aussi, nous trouvons que la contribution longitudinale est de plus de 10 fois inférieure à la composante transverse aussi bien à 2D qu'à 3D. À 2D comme à 3D, nous avons présenté sur la Fig. 3.8 le calcul des fonctions (3.47, 3.48) pour différentes tailles de systèmes. Nous remarquons ainsi que les données pour toutes les tailles se superposent convenablement pour $\lambda \ll \xi_{2D/3D}$, c'est-à-dire pour les longueurs d'ondes se situant dans le régime de déplacement non-affine. D'autre part, nous remarquons qu'indépendamment de la dimension spatiale, la partie rotationnelle est à peu près constante pour tout λ , tandis que la partie longitudinale, elle, décroît continuellement quand la longueur d'onde augmente. Nous déduisons de ceci que $S(k) = S_T(k) + S_L(k) \approx S_T(k)$, soit aux grands k , $S(k) \propto 1/k^2$, puisque $k^2 \cdot S_T(k) \simeq cste$.

Mentionnons le fait que le champ non-affine que nous visualisons dans nos simulations réside dans le régime élastique, ce que nous avons vérifié notamment à 3D sur les Fig. 3.4 et 3.5, mais

aussi à 2D (non montré ici). D'autre part, rappelons que ce champ non-affine a déjà été observé dans bon nombre d'expériences et de simulations. En effet, l'existence de ce champ non-affine a fait l'objet de bon nombre de travaux récemment aussi bien qu'il y a déjà quelques temps. Dès les années 1970, D. Weaire *et al.* [104], afin de calculer des quantités telles que la densité d'équilibre, l'énergie de liaison et les coefficients élastiques dans des matériaux amorphes modélisés sous l'hypothèse d'un potentiel interatomique de paire, ont montré l'existence de déplacements "internes" (non-affines) responsables d'une contribution significative à la constante de cisaillement μ . Ces travaux ont été relancés il y a quelques années lorsque l'évolution des techniques expérimentales et numériques ont permis d'observer plus précisément le déplacement de particules mésoscopiques tout comme de mesurer certaines quantités dynamiques comme la vitesse de ces particules. Citons par exemple les matériaux granulaires sous contraintes de cisaillement quasi-statique [124] pour lesquels les fluctuations spatiales du champ de vitesses exhibent une loi de puissance qui met en évidence des corrélations à longue portée dans un champ non-affine des vitesses tourbillonnaire. En restant dans la matière granulaire, plusieurs expériences effectuées par E. Kolb *et al.* [125] mettent en évidence la réorganisation tourbillonnaire du champ de déplacement généré par une sollicitation ponctuelle dans le régime "quasi-réversible", champ qu'ils nomment "dissipatif" exhibant là-aussi des corrélations à longue portée. Dans un autre domaine, le champ non-affine a été observé dans des expériences [86] et dans des simulations [234] sur des mousses sous cisaillement quasi-statique pour lesquelles les fluctuations de vitesses s'organisent en clusters corrélés à longue portée. Enfin, citons les expériences numériques de Falk [233, 258] qui, initiées par l'étude des propriétés de ductilité de matériaux amorphes à température nulle, ont permis de mettre en oeuvre une quantification de zones privilégiées dans ces matériaux où l'écart au comportement affine lié à une déformation (mesuré en tant qu'écart à l'hypothèse de déformation locale uniforme en $\varepsilon_{\alpha\beta}$) macroscopique de cisaillement est important. Ce critère développé par Falk est à l'origine du concept de "Shear Transformation Zone" pour l'étude de la visco-plasticité dans les matériaux amorphes. Notons, entre autres que cette méthode a été appliquée par Liu et Langer [87] afin de mesurer le champ non-affine dans des mousses modèles sous cisaillement. Théoriquement, la longueur sur laquelle le champ non-affine est corrélé aussi bien que la nature même du champ non-affine reste encore un débat d'actualité. Dernièrement, les travaux de Maloney et Lemaître [116, 232] ont montré par une analyse de type mode-normale que la contribution non-affine au calcul des constantes élastiques (Éq. 3.34 et 3.37) se réduisait à calculer le corrélateur d'un champ de force fluctuant. Cette analyse assimile alors le champ non-affine à un champ de force aléatoire induit par une réponse initiale affine.

Encore plus récemment, un travail effectué par DiDonna et Lubensky [102] traite des corrélations non-affines dans les milieux élastiques aléatoires. Dans ce travail, l'hypothèse de constantes élastiques fluctuantes dans un matériaux élastique ordonné comme désordonné est utilisée. À partir d'un calcul perturbatif, les auteurs montrent que la fonction de corrélation du champ non-affine (nommée $\mathcal{G}(\mathbf{x}) \equiv \langle [\underline{\delta u}(\mathbf{x}) - \underline{\delta u}(0)]^2 \rangle$) se comporte pour $d \neq 2$ comme $\mathcal{G}(\mathbf{x}) \sim |\mathbf{x}|^{-(d-2)}$. Notamment, en définissant la trace du corrélateur comme $G_{\alpha\alpha}(\mathbf{x}, \mathbf{x}) = \langle [\underline{\delta u}]^2 \rangle$ (également utilisée dans [87] pour mesurer l'intensité du champ non-affine), DiDonna et Lubensky prédisent qu'à 2D, le champ non-affine diverge logarithmiquement avec la taille du système comme $\langle [\underline{\delta u}]^2 \rangle \sim \ln(L/\sigma)$ où σ est une distance interatomique. Nous avons vérifié une

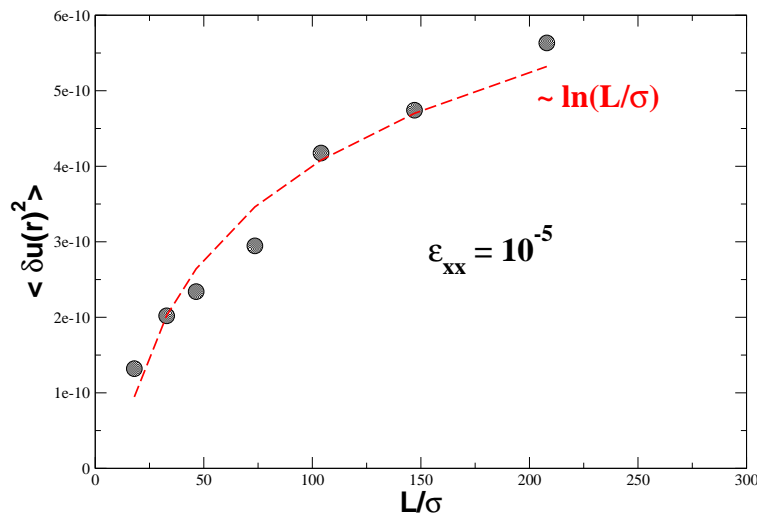


FIG. 3.9 – Evolution de la norme du champ non-affine à 2D avec la taille du système dans nos verres modèles de Lennard-Jones à $T = 0$ sous élancement uniaxiale $\epsilon_{xx} = 10^{-5}$. La ligne en pointillé représente le meilleur ajustement logarithmique, au préfacteur près, avec la taille du système. Nous n’avons pas tester les préfacteurs théoriques donnés par DiDonna et Lubensky [102].

telle proposition dans nos systèmes en ne normalisant pas le champ non-affine par son second moment, comme nous l’avons fait pour toutes les études précédentes. Nous constatons sur la Fig. 3.9 que la divergence logarithmique avec la taille du système proposée par DiDonna et Lubensky [102] se vérifie quantitativement bien, les préfacteurs théoriques calculés par les auteurs ($\langle [\delta u]^2 \rangle \sim \epsilon^2 (\Delta^K / K^2) \ln(L/\sigma)$, où ϵ est la composante principale du tenseur de déformation appliqué, Δ^K est une constante pour L grand devant la longueur caractéristique de corrélation des modules élastiques et K représente la moyenne du tenseur des modules élastiques) n’ayant pas été déterminés pour cet ajustement. D’autre part, dans leur article, DiDonna et Lubensky démontrent pour tout type de corrélation dans les modules élastiques (i.e., à courte et longue portée) que les contraintes aléatoires générées par le désordre dans les constantes élastiques ne sont pas la cause de la réponse non-affine du champ de déplacement à une sollicitation, mais que ce qui conduit le système à répondre ainsi est relié à la dérivée spatiale du tenseur aléatoire élastique fois la déformation affine (constante). De plus, leur approche permet de rendre compte de la structure tourbillonnaire du champ non-affine en définissant une fonction de corrélation rotationnelle directement reliée à la nature des corrélations entre les constantes élastiques. Cette fonction introduit deux types de corrélations : isotrope à courte portée, et anisotrope avec une décroissance en loi de puissance. Il est évident que compte tenu du résultat prometteur présenté sur la Fig. 3.9, cette approche doit être prise au sérieux et approfondie, ce qui est encore hors-cadre de cette thèse.

D’autre part, citons le travail de Nagel *et al.* [77, 78] qui tente de relier le comportement de ces longueurs caractéristiques de corrélation pour les inhomogénéités élastiques à la physique des phénomènes critiques. Ainsi, ces auteurs proposent que ces longueurs doivent diverger au point de “jamming” dans des systèmes athermiques proches de systèmes appelés “random clo-

sed packing”. Le paramètre pertinent contrôlant cette transition est ce qu’ils appellent la densité de “jamming” ϕ_c définie pour un système à interactions purement répulsives (les auteurs disent avoir utilisé aussi d’autres types de potentiels, la physique en étant inchangée) dans la limite athermique, comme la densité à partir de laquelle le système est rigide mécaniquement, i.e. isostatique. La dite transition sépare deux états, au-dessus de ϕ_c où le système est gelé sur une échelle de temps macroscopique et, en-dessous de ϕ_c où une température infinitésimale permet au système de diffuser. Leur approche conduit alors, à l’aide d’arguments isostatiques, à montrer qu’il existe une longueur de corrélation associée à l’existence de modes mous, longueur divergeant à la transition. Même si leur approche n’est valable que pour des systèmes à interactions de contact, il serait possible d’étendre leur formalisme à des systèmes à interactions attractives sous tension, ceci en se concentrant sur l’évolution de cette longueur caractéristique. On pourrait alors s’attendre à voir une telle longueur diverger proche du seuil de rupture par exemple, mais aussi s’intéresser à la possible existence de modes mous dont la présence perturberait la propagation des ondes élastiques pour des longueurs d’onde proches de cette longueur caractéristique.

Finalement, mentionnons les travaux de De Pablo *et al.* [262] qui proposent une alternative au calcul des constantes élastiques (Éq. 3.34 et 3.37). En effet, ces auteurs développent une méthode de calcul des modules élastiques locaux en utilisant les équations suscitées appliquées à des petites boîtes de taille finie. Ainsi, suivant l’échelle à laquelle ces modules élastiques sont calculés, De Pablo *et al.* montrent que ceux-ci peuvent prendre des valeurs négatives. Ces régions instables de taille de l’ordre de 3σ sont alors immergées dans une matrice de régions stables (i.e., à constantes élastiques locales positives) et sont peut-être la première étape d’une hiérarchie de longueurs de “coarse-graining” pour l’applicabilité de méthodes classiques pour les systèmes désordonnés [214].

Comme mentionné au début de ce court paragraphe, rappelons que l’existence de ce champ non-affine dans nos verres de type Lennard-Jones réside dans le régime élastique. Il est de toute évidence nécessaire de se poser la question de l’influence de celui-ci notamment sur les propriétés vibrationnelles de nos verres modèles. Nous avons vu, en effet, que ce champ non-affine modifiait grandement les propriétés mécaniques de nos matériaux par rapport à la prédiction théorique de l’élasticité homogène classique isotrope : une quantité finie d’énergie est stockée dans ce champ non-affine, produisant une grande différence entre l’estimation des coefficients élastiques de Lamé obtenus par la matrice dynamique (expression supposant un champ de déplacement affine à toutes les échelles) et la valeur des “vrais” coefficients mesurés lors de l’application d’une déformation macroscopique. La raison d’un tel écart de comportement a été attribuée à la présence de structures rotationnelles dans les champs non-affines, structures corrélées à longue portée et dont la taille a été estimée à $\xi_{2D} \approx 35\sigma$ à 2D et $\xi_{3D} \approx 25\sigma$ à 3D. Naturellement, la pertinence de la théorie continue élastique en-dessous des longueurs caractéristiques ξ_{2D} et ξ_{3D} se pose, notamment quant à leur influence sur les propriétés vibrationnelles des solides amorphes que nous modélisons. C’est la raison pour laquelle nous allons présenter maintenant une étude sur le spectre vibrationnel dans nos verres modèles de type Lennard-Jones.

3.3 Étude du spectre de vibrations

En dépit de leur variété et de leur complexité, les solides amorphes exhibent une quantité de propriétés universelles. Suite aux développements de techniques expérimentales comme la spectroscopie Brillouin de rayons X et la diffusion anélastique de neutrons dans le domaine des hautes fréquences [0.1 – 10] THz, certaines de ces propriétés comme les propriétés dynamiques vibrationnelles peuvent être mesurées très précisément. Ainsi, dans cette gamme de fréquences, le spectre vibrationnel des verres révèle la présence d'excitations soniques pour certains moments de transferts Q du même ordre de grandeur que le moment Q_0 associé au premier pic de Bragg dans le facteur de structure (cf. Éq. (2.11, 2.12), p. 18) correspondant à des nombres d'ondes de quelques nm^{-1} ($Q_0 \approx 15 nm^{-1}$ par exemple dans la silice Suprasil w). Dans ce type d'expériences, ce genre d'excitations apparaît par un pic Brillouin dans la région du THz pour le facteur de structure dynamique $S(\mathbf{Q}, \omega)$, pic dont la position augmente linéairement pour des moments $Q < Q_0$, c'est-à-dire $\omega(Q) \sim cQ$ et la vitesse c étant proche de celle du son mesurée dans les expériences d'acoustique, et saturant quand $Q \sim Q_0$ vers une valeur $\omega(Q) \sim \omega_0$. Ce pic inélastique est dû à l'interaction des photons (ou neutrons suivant les techniques expérimentales utilisées) avec des excitations propres au système. La valeur de Q constituant la limite linéaire de la relation de dispersion pour ω est sujet à débats. Benassi *et al.* [174] ont observé une telle relation linéaire jusqu'à $\omega \approx 3$ THz et $Q \approx 3.5 nm^{-1}$ dans de la silice, en désaccord avec d'autres expériences de diffusion inélastique de rayons X [183, 184, 185]. Ainsi, de cette dernière référence, la propagation existerait jusqu'à $Q \approx 1 nm^{-1}$. Des travaux récents de Foret *et al.* [178] ont montré que la propagation pouvait exister jusqu'à $Q \approx 2.2 nm^{-1}$ dans de la silice densifiée. De même, la largeur du pic est souvent admise comme $\Gamma(Q) \sim Q^\alpha$ avec un exposant α étant encore sujet à débat [174, 175, 179, 183] (égal à 2 pour certains auteurs, et à 4 pour d'autres), largeur qui sature elle aussi lorsque le moment de transfert est de l'ordre de Q_0 . L'élargissement du pic est associé à la force des interactions entre les excitations et le désordre présent dans le système. Il a été notamment montré [186] dans des expériences d'atténuation du son dans la silice amorphe, qu'aux petits moments de transferts, la dépendance en Q de la largeur du pic est quadratique, mettant hors de cause un mécanisme de diffusion Rayleigh pour expliquer cet élargissement. Notons dans ce dernier travail l'observation selon laquelle la propagation de l'énergie cesserait pour des fréquences vibrationnelles plus grandes que 1 THz.

D'autre part, l'utilisation des techniques de spectroscopie Raman et de diffusion anélastique de neutrons permet d'accéder à la connaissance des densités d'états des modes de vibrations $g(\omega)$. Ce que révèlent ces densités d'états pour les matériaux amorphes, est l'existence d'un excès de modes de vibrations par rapport à la loi de Debye (3.21) en ω^{d-1} où d est la dimension spatiale dans le régime des basses fréquences (~ 1 THz), c'est-à-dire dans la région du spectre où la relation de dispersion est linéaire. Cet excès apparaît comme un pic dans la densité d'état, comme présenté dans la Fig. 3.10, et puisque l'intensité de diffusion en ce pic suit une statistique de Bose avec la température, ce dernier a été nommé Pic Boson (BP).

Notons qu'il existe différentes façons de définir le Pic Boson expérimentalement. En effet, celui-ci est souvent défini comme un pic dans l'intensité de diffusion Raman, d'autre fois comme la différence entre le densité d'état mesurée et celle du cristal correspondant (qui suit la loi de Debye (3.21)), ou encore comme un pic dans la fonction $g(\omega)/\omega^{d-1}$ où d est la dimen-

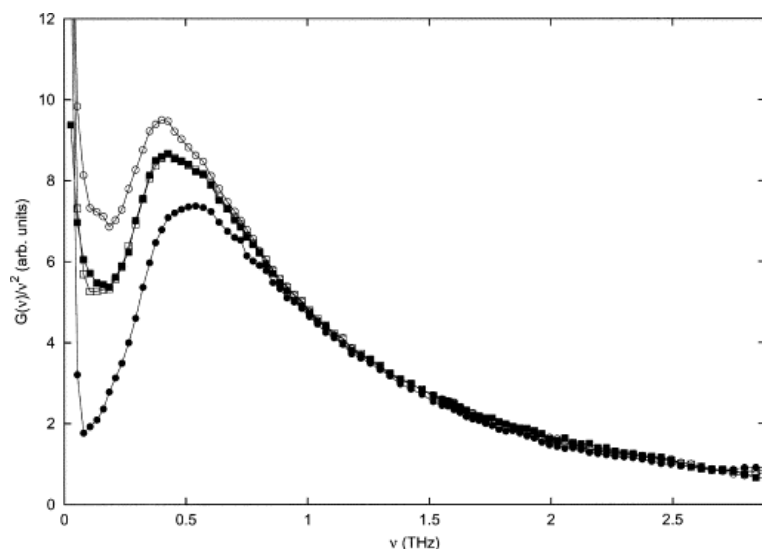


FIG. 3.10 – Densité d'état des modes de vibrations divisée par le carré de la fréquence, $G(\nu)/\nu^{d-1}$, avec $d = 3$, déduite d'une expérience de diffusion anélastique de neutrons à 30 K. Les cercles vides sont ceux correspondant à un verre de polymère de PMMA (poly(methyl methacrylate)), tandis que les carrés pleins représentent un verre de PMMA/DBP (PMMA plastifié par adjonction de 23% massique de dibutylphthalate). La normalisation est obtenue par une égalisation arbitraire de $G(\nu)/\nu^2$ à 1 THz. Figure tirée de [193].

sion spatiale (comme sur la Fig. 3.10). Finalement, la fréquence associée au Pic Boson ω_{BP} se déplace vers les grandes fréquences dans certains verres de polymères [191, 199] sous vieillissement, vers les petites fréquences sous réchauffement [187, 195] excepté pour le cas de la silice [188] pour laquelle ce déplacement en fréquence du Pic Boson a lieu avec la diminution de la densité [64, 72, 66]. Notons enfin que le Pic Boson semble persister à des températures plus élevées pour lesquelles sa relation avec la transition liquide-verre et la dynamique de relaxation correspondante constituent un sujet d'actualité [143, 196, 197, 203, 204].

Cependant, malgré l'universalité des propriétés vibrationnelles des verres, il n'existe toujours pas de nos jours, de méthodes théoriques consensuelles permettant de comprendre, notamment, ces anomalies de Pic Boson. Diverses approches se sont tournées vers des modèles simplifiés de désordre sur réseau, dont l'idée sous jacente a été motivée par la modélisation de verres "durs" comme la silice (assimilable à des tétraèdres connectés par leur sommets). Dans ce type de matériaux, l'étude des vibrations peut être considérablement simplifiée en assimilant les centre de vibrations dans l'approximation harmonique à ces structures cristallines, le désordre étant alors introduit par des interactions aléatoires entre ces structures [222, 88], [218]-[225]. Néanmoins, ces modèles sont montrés comme décrivant inconvenablement la diffraction des ondes planes par le désordre [227, 198] en sous estimant cette diffraction.

De même, un certain nombre de modèles étend l'interaction harmonique en incluant à l'hamiltonien sur réseau des termes anharmoniques locaux aléatoires [90, 91, 92, 93] dont l'utilité fait l'objet de débats [226, 214, 93].

Citons d'autre part les modèles considérant la possible interaction résonnante (*hybridization*) des ondes acoustiques avec d'autres modes à basses fréquences [80]-[83], interaction susceptible d'être la cause du Pic Boson. Dans la silice densifiée, cet effet a été observé à partir d'une fréquence ~ 1 THz, augmentant avec une puissance élevée des fréquences sonores [177, 179].

Cette possible interaction de modes à basses fréquences avec les modes propagatifs pourrait se rapprocher des études récentes effectuées sur les modes mous [78, 79], et notamment expliquer l'absence de propagation de l'énergie à des fréquences plus grandes que 1 THz [186].

À l'inverse, d'autres approches traitent des vibrations dans les verres par l'utilisation de modèles avec désordre topologique [144, 226], aussi bien qu'en incluant du désordre dans les propriétés internes du solide (dans les constantes élastiques, par exemple) [212, 214, 215, 216, 217].

Aussi, malgré une grande quantité (non exhaustive) de travaux, la question de la nature du Pic Boson reste une question ouverte, à savoir, s'il est la conséquence de mouvements collectifs [222, 221, 212, 226], ou locaux ou quasi-locaux [94, 93].

De certains travaux, il ressort que le Pic Boson est attribué à des mouvements moléculaires spécifiques comme des vibrations intra-moléculaires [201], des rotations de structures unitaires [189] ou bien encore comme des mouvements conformationnels [202]. D'un autre côté, de récentes expériences de diffusion anélastique de neutrons montrent plutôt le caractère collectif des modes composant le Pic Boson [212]. Qualitativement, il est montré que la fréquence ω_{BP} associée au Pic Boson est proche de la fréquence de Ioffe-Regel ω_{IR} pour laquelle la nature des modes de vibrations transite d'un état propagatif vers un état non-propagatif. En d'autre terme, on associe au critère de Ioffe-Regel un passage d'excitations de type phonons vers une zone du spectre vibrationnel où la diffraction de ces ondes par le désordre est tellement forte que les modes ne se propagent pas. Ainsi, ceci s'identifie par un passage de diffraction faible/fort des phonons par le désordre [221, 88, 95], suggérant que les modes de vibrations du Pic Boson seraient localisés [96, 7].

En revanche, plusieurs simulations numériques effectuées sur de la silice amorphe ont montré que la frontière de la zone de localisation se situe à des fréquences élevées plus grandes que ω_{BP} et ω_{IR} [205, 206, 97], résultats en accord avec les techniques analytiques de Champs Effectifs [222]. Dans ce dernier travail, les auteurs ont notamment montré que les modes proches du Pic Boson ne sont ni propagatifs, ni localisés, indiquant un transport de l'énergie vibrationnelle de type diffusive.

Ce que suggère l'ensemble de ces travaux expérimentaux et théoriques, est que la théorie continue élastique des corps homogènes et isotropes est inappropriée aux petites échelles où le désordre devient pertinent, posant la question d'une taille limite d'applicabilité de cette théorie, si elle est en fait applicable pour les solides amorphes. Dans la suite, nous nous sommes attachés à essayer de répondre à cette question à l'aide d'une étude en taille finie sur les mêmes systèmes que ceux utilisés dans la précédente Section 3.2, en déterminant numériquement le spectre de vibrations à basse fréquence de verres Lennard-Jones modèles à 2D et 3D dans l'approximation harmonique, i.e. à température nulle.

3.3.1 Spectre à basse fréquence

Comme nous l'avons présenté dans la précédente Section 3.1, résoudre les équations de propagation des ondes élastiques (3.7,3.10,3.19) dans nos matériaux, revient à calculer la matrice dynamique (3.18) pour nos systèmes et à la diagonaliser afin d'obtenir les valeurs propres et vecteurs propres associés au problème d'Euler-Lagrange. Nous allons effectuer une telle étude

notamment en comparant le spectre vibrationnel obtenu numériquement à 2D et 3D avec celui prédit théoriquement par la théorie continue de l'élasticité donnant lieu au modèle de Debye (3.21). Cette étude est orientée afin de répondre à la question de la possible existence d'une taille limite d'applicabilité de la théorie élastique continue des corps homogènes et isotropes justifiant ainsi l'étude en taille finie du spectre de vibrations de verres 2D et 3D pour des tailles de systèmes de plus en plus grandes. Dans l'optique de s'approcher le plus rapidement de la limite hydrodynamique, nous nous concentrons sur le spectre de vibrations à basses fréquences, cette gamme de fréquence étant de plus accessible expérimentalement par spectroscopie Raman [191, 192, 193, 194] aussi bien que par spectroscopie Brillouin [64, 177, 178, 179, 180, 182].

Afin de diagonaliser la matrice dynamique, nous avons utilisé la méthode de Lanczos implémentée dans une version modifiée du programme PARPACK [19]. Comme nous l'avons résumé auparavant, pour un système périodique à 2D et 3D, chaque mode p est caractérisé par une longueur d'onde donnée par l'équation (3.11), et est dégénéré suivant la règle définie p. 45. D'autre part, nous avons vu qu'il existe deux types de modes : des modes transverses (bi-polarisés à 3D) avec une relation de dispersion $\omega = C_T k$ et $C_T = \sqrt{\mu/\rho}$, et des modes longitudinaux possédant une relation de dispersion $\omega = C_L k$ et $C_L = \sqrt{(\lambda + 2\mu)/\rho}$. À partir de la Fig. 3.1 la valeur des vitesses du son (C_L, C_T) à 2D et 3D pour nos matériaux sous pression hydrostatique nulle dans la limite athermique sont alors à 2D, $C_T \approx 3.45$ et $C_L \approx 8.21$, et à 3D $C_T \approx 4.2$ et $C_L \approx 8.9$. Enfin, notons que dans ces systèmes totalement périodiques, l'invariance par translation conduit à d valeurs propres nulles, où d est la dimension spatiale. Ainsi, on s'attend à ce qu'à 2D, les deux premiers modes de Goldstone $p = 1$ et $p = 2$ possèdent des valeurs propres nulles, ainsi qu'à 3D pour les modes $p = 1, 2, 3$.

Nous avons résumé nos résultats sur la Fig. 3.11. Sur cette figure, nous avons utilisé la forme sans dimension donnée par l'équation (3.12) qui utilise les valeurs des vitesses du son obtenues ci-dessus ainsi que la taille du système considéré, et qui a l'avantage d'éliminer la dépendance en taille et en vitesses du son. Nous avons moyenné nos résultats sur un ensemble M de configurations dépendant de la taille du système (cf. Tab. 2.1, p. 19). Sur la Fig. 3.11, les résultats sont présentés pour des systèmes 2D et 3D. Dans les deux cas, nous remarquons que les vibrations à basses fréquences pour les systèmes de petite taille s'écartent de la théorie continue de l'élasticité. La dégénérescence attendue théoriquement est alors retrouvée pour des systèmes de taille intermédiaire dont il est difficile de quantifier la taille critique à partir de laquelle l'hypothèse du continuum élastique est correcte. Notons, entre autres, que le spectre à basse fréquence est principalement constitué de modes transverses puisque, aussi bien à 2D qu'à 3D, $C_L > 2C_T$. Les modes longitudinaux apparaissant donc à des fréquences plus élevées, ils sont mélangés aux modes transverses à longueurs d'onde plus courtes et sont alors plus difficiles à analyser. Nous choisissons donc, dans notre étude, de nous concentrer sur l'analyse des modes transverses [77], l'ensemble des résultats présentés plus loin étant identiques pour les modes longitudinaux.

Afin de rendre compte de la taille caractéristique qui semble apparaître à 2D et à 3D sur la Fig. 3.11, pour laquelle l'hypothèse d'un continuum élastique se vérifie dans les matériaux amorphes modèles, nous avons tout d'abord effectué une étude en taille finie à 2D, comme présentée sur la Fig. 3.12. Sur cette figure, nous avons représenté pour des amorphes à 2D, la quantité sans dimension donnée par l'équation (3.12) en fonction de la taille L du système,

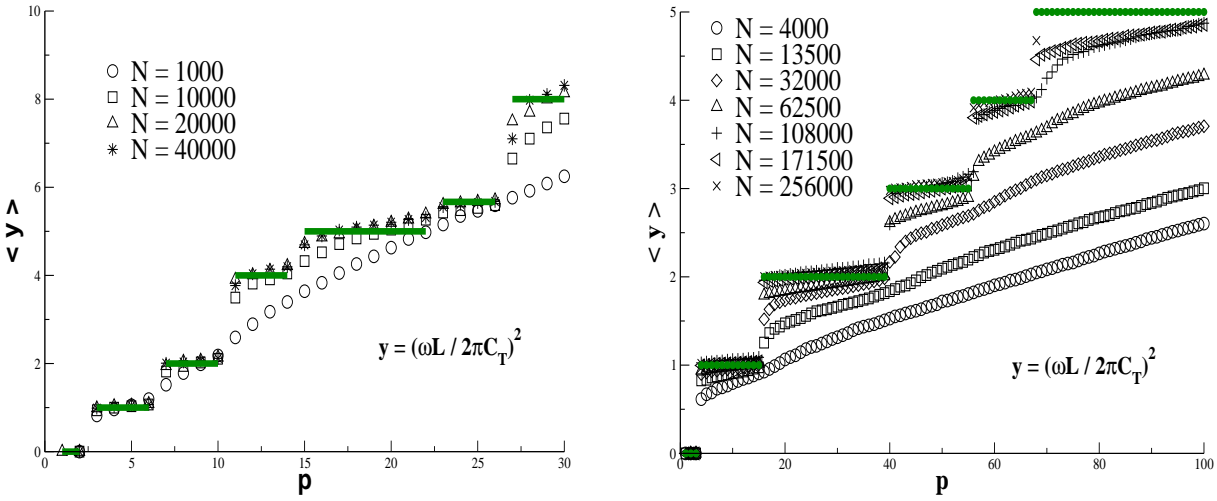


FIG. 3.11 – Fréquences propres de vibrations pour différentes tailles de systèmes à 2D et 3D en fonction du mode p obtenues par diagonalisation de la matrice dynamique. Nous avons tracé la quantité sans dimension (Éq. 3.12) moyennée sur un ensemble M de configurations dépendant de la taille du système considéré (cf. Tab. 2.1, p. 19) pour des systèmes (**Gauche**) bidimensionnels et (**Droite**) tridimensionnels. Les traits pleins correspondent à la prédiction théorique pour un continuum élastique. À 2D comme à 3D, nous voyons que les modes de vibrations à basse fréquence pour les systèmes de petite taille sont systématiquement plus petits que la prédiction continue, la dégénérescence attendue étant retrouvée pour des tailles de système intermédiaires.

et moyennée sur un ensemble de configurations. Les lignes horizontales correspondent à la prédiction continue de l'élasticité pour lesquelles nous avons donné la paire de nombres quantiques (n, m) . Pour les modes p représentés sur cette figure, seules les ondes transverses existent (puisque $C_L > 2C_T$), justifiant l'utilisation de la vitesse du son pour les ondes transverses C_T utilisée dans la quantité $y = (\omega L / 2\pi C_T)^2$. Nous remarquons, sur cette figure, que la prédiction théorique du continuum élastique est atteinte pour une taille de systèmes de l'ordre de $30\sigma - 40\sigma$, et que cette convergence est non-monotone, les systèmes de petite taille "vibrant" à des fréquences plus élevées et ce d'autant plus que le numéro p du mode augmente.

Comme nous l'avons mentionné, un fait important apparaissant sur la Fig. 3.12 est l'aspect de convergence non-monotone en fonction de la taille du système vers la prédiction élastique continue. Étant donnée la géométrie de nos configurations (périodicité totale), cet effet ne peut alors être lié à des effets de bords. C'est pourquoi, nous supposons cet effet dû à la contribution des contraintes gelées, contribution d'autant plus importante que la taille des systèmes est petite (cf. Section 2.2.2, Fig. 2.5 et 2.6).

Afin d'éclaircir ce point, nous avons essayé de quantifier l'influence de ces contraintes gelées sur le spectre de vibrations dans nos matériaux 2D. Pour ce faire, nous avons retiré les tensions $t_{ij} \equiv \partial\Phi(r_{ij})/\partial r_{ij}$ contribuant à la matrice dynamique (cf. Éq. (3.18)). Les systèmes obtenus, bien qu'étant artificiels avec un potentiel d'interaction non réaliste, sont stables mécaniquement puisque toutes leurs valeurs propres sont positives, comme l'on peut s'en apercevoir sur la Fig. 3.13.

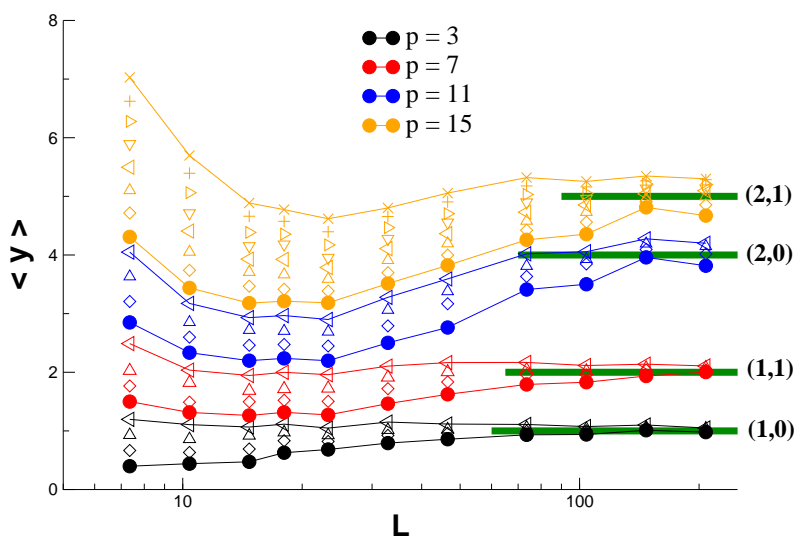


FIG. 3.12 – Étude en taille finie des fréquences adimensionnées (Éq. 3.12) à 2D en fonction de la taille L comparées à la prédiction continue de la théorie de l'élasticité (dont les nombres quantiques (n, m) sont précisés). Le numéro p du mode augmente du bas vers le haut, certains modes sont donnés (symboles pleins). Nous voyons que la dégénérescence théorique attendue n'existe pas pour les systèmes de petite taille. D'autre part, nous remarquons que la convergence vers la prédiction continue est non-monotone et apparaît à 2D pour une taille de l'ordre de $30\sigma - 40\sigma$ distances interatomiques.

Sur cette figure, nous avons déterminé le spectre de vibration à 2D pour deux tailles de système avec (symboles vides) et sans (symboles pleins) les éléments t_{ij} dans la matrice dynamique. Le même type de comportement est visible pour les deux types de système, toutefois notons que la vitesse des ondes transverses C_T a été choisie identique pour chaque taille pour les systèmes avec et sans contraintes gelées. Pour être rigoureux, il faudrait donc déterminer exactement les coefficients élastiques pour ces matériaux non-réalistes afin d'obtenir la valeur des vitesses des ondes transverses et longitudinales. Néanmoins, compte tenu du coût de calcul d'un tel protocole, nous nous sommes abstenus d'une telle mesure, l'intérêt de l'approche que nous présentons maintenant n'étant pas quantitative, mais uniquement suscitée par la contribution qualitative des contraintes gelées au spectre de vibration.

Dans la Fig. 3.13, le fait que les données issues des systèmes sans contraintes gelées ($df \equiv 0$) soient systématiquement supérieures aux systèmes réalistes correspondants n'est pas un résultat en soit, l'attention devant être portée sur le comportement quantitatif de ces données. C'est dans cette optique que nous remarquons que le comportement du spectre de vibration à basse fréquence pour les systèmes avec et sans contraintes gelées est qualitativement identique en fonction de la taille, la levée de dégénérescence prédite par la théorie continue étant retrouvée pour une taille de système grande. En revanche, comme montré dans l'insert de la Fig. 3.13, où nous avons tracé la même étude en taille finie que celle effectuée pour les systèmes contenant des contraintes gelées, nous voyons que cette fois-ci la convergence en taille de la quantité sans dimensions y est monotone croissante (notons là aussi, que la convergence pour ces systèmes

sans contraintes gelées ne tend pas exactement vers celle prédite théoriquement à cause du choix de la vitesse C_T comme argumenté plus haut).

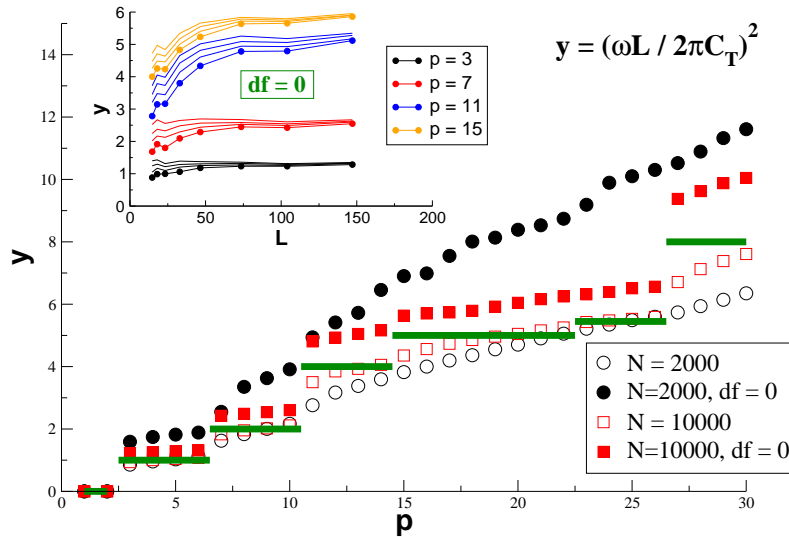


FIG. 3.13 – Fréquences propres de la matrice dynamique à 2D pour deux tailles de systèmes avec (symboles vides) et sans (symboles pleins) les contraintes gelées t_{ij} (voir texte). Nous voyons le même type de comportement que celui présenté auparavant sur la Fig. 3.11. Notons que nous avons choisi une valeur de C_T identique aux deux types de systèmes (avec et sans contraintes gelées). **Insert :** Même étude en taille finie que celle développée dans la Fig. 3.12 pour les mêmes systèmes sans contraintes gelées. Nous voulons mettre en évidence ici l’aspect monotone croissant de la convergence en taille de la quantité sans dimension y , aspect monotone à opposé à celui non-monotone apparaissant dans la Fig. 3.12 pour les systèmes avec contraintes gelées.

Ainsi, comme suggéré précédemment, l’aspect non-monotone de la convergence en taille apparaissant dans la Fig. 3.12 serait lié à la contribution des contraintes gelées. Toutefois, retenons que le comportement qualitatif de cette convergence, outre l’effet monotone/non-monotone, met dans tous les cas en évidence l’apparition d’une physique identique avec l’apparition d’une longueur caractéristique du même ordre à partir de laquelle la levée de dégénérescence prédite par la théorie continue de l’élasticité est retrouvée. Ce qu’il faut retenir de cette digression est que les contraintes gelées sont sûrement un bon ingrédient pour tester quantitativement certains modèles théoriques, en revanche, elles ne génèrent pas une “nouvelle” physique. Le rôle de ces contraintes gelées est de maintenir un équilibre local dans nos matériaux amorphes fortement désordonnés topologiquement. Relevons toutefois, comme il est montré sur la Fig. 3.13, que si dans nos systèmes, les propriétés vibrationnelles sont donc liées au désordre structurel, de simples modèles avec constantes harmoniques distribuées aléatoirement donneraient des résultats analogues. Cette parenthèse terminée, essayons maintenant de quantifier plus précisément les longueurs caractéristiques suscitées.

L’étude en taille finie de la Fig. 3.12 peut être affinée par un tracé en loi d’échelle des modes de vibrations en fonction de la longueur d’onde théorique, ou plus précisément de la longueur

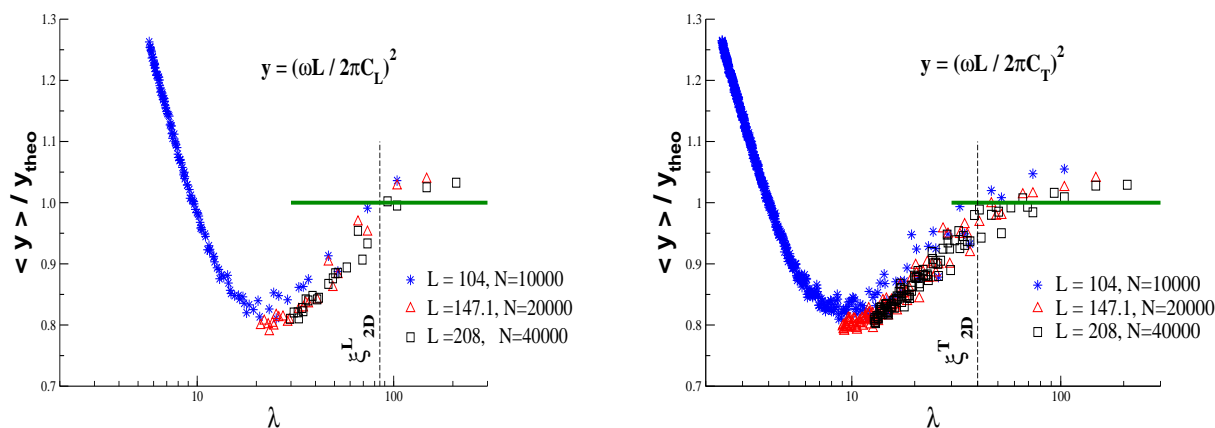


FIG. 3.14 – Loi d'échelle pour les modes longitudinaux (**Gauche**) et transverses (**Droite**) à 2D pour différentes tailles de système. Les fréquences réduites $\langle y \rangle / y_{theo} \equiv \langle \omega^2 \rangle / \omega_{theo}^2$ sont tracées en fonction de la longueur d'onde théorique $\lambda(p) \equiv 2\pi / \|\mathbf{k}\| \equiv L / (n^2 + m^2)^{1/2}$, la moyenne $\langle \cdot \rangle$ correspondant donc à une moyenne sur les dégénérescences associées au mode p par la paire de nombres quantiques (n, m) . Nous obtenons par ce tracé en loi d'échelle une valeur précise de la longueur caractéristique $\xi_{2D}^{L,T}$ pour les modes transverses et longitudinaux. Notons que l'existence d'une telle loi d'échelle conforte l'idée que cette longueur $\xi_{2D}^{L,T}$ est indépendante du mode pour les systèmes dont la taille L est grande par rapport à cette longueur.

d'onde de l'onde élastique qui devrait apparaître dans le spectre de vibration pour un mode donné par la théorie continue élastique. Ainsi, les Fig. 3.14 et 3.15 sont construites en moyennant, pour chaque taille de système, les fréquences réduites $y = (\omega L / 2\pi C_{T,L})^2$ correspondant à un ensemble de modes de même longueur d'onde, c'est-à-dire directement sur la dégénérescence prévue par la théorie élastique pour un mode p en particulier possédant une longueur d'onde $\lambda(p)$. Les fréquences résultantes divisées par la valeur attendue par la théorie de l'élasticité $\langle y \rangle / y_{theo} \equiv \langle \omega^2 \rangle / \omega_{theo}^2$, sont tracées en fonction de la longueur d'onde $\lambda(p) \equiv 2\pi / \|\mathbf{k}\|$. Le choix d'un tel tracé peut être interprété comme un test de la forme linéaire de la relation de dispersion théorique $\omega = C_{T,L}k$. En effet, il est proposé, notamment dans [226], que les modes constituant le Pic Boson, seraient la conséquence de l'applatissage de la relation de dispersion due au couplage entre les ondes planes et des modes non-propagatifs. Si nous posons $\omega = C_{L,T}f(k)$, où $f(k)$ est un polynôme de degré m , cet effet d'applatissage est alors équivalent à la donnée de $\langle y \rangle / y_{theo} < 1$, ce qui induit $f^2(k) < k^2$. De même, le cas spécial $\langle y \rangle / y_{theo} = 1$ nous dit alors que la relation de dispersion dans nos système est celle valable pour un continuum élastique. Cette méthode est alors équivalente à celle utilisée notamment sur la Fig. 3.10 dans le cas de la densité d'état des modes de vibrations normalisée par la prédiction de Debye $g(\omega) / \omega^{d-1}$, où d est la dimension spatiale. Nous avons effectué ce type de tracé en loi d'échelle à 2D sur la Fig. 3.14. Sur cette figure, nous avons séparé les modes longitudinaux (figure de gauche) des modes transverses (figure de droite), les données dans les deux cas se superposant sur une courbe maîtresse indépendamment de la taille des systèmes considérés. Sur ces deux courbes, nous voyons apparaître trois régimes en fonction de la longueur d'onde des modes propagatifs. Tout d'abord, aux petites longueurs d'ondes $\lambda < 10\sigma$

pour les ondes longitudinales et $\lambda < 4\sigma$ pour les ondes transverses, nous remarquons que ces modes “vibrent” plus rapidement que ce que prédit la théorie continue classique³. Dans un régime intermédiaire jusqu’à une longueur $\xi_{2D}^L \approx 80 - 90\sigma$ et $\xi_{2D}^T \approx 30 - 40\sigma$, les vibrations de ces modes sont surestimées par la théorie continue classique. Enfin, à partir de ξ_{2D}^L et ξ_{2D}^T , le *crossover* vers le comportement continu classique a lieu, et les systèmes amorphes ici considérés peuvent être traités comme macroscopiquement continus du point de vue de la théorie de l’élasticité classique. Notons finalement, comme nous l’avons montré, qu’il existe une longueur caractéristique dépendant du type d’onde longitudinale ou transverse, mais en revanche, que la forme de la courbe maîtresse de la Fig. 3.14 semble être indépendante du type d’onde considéré. Notamment, nous pouvons transformer les longueurs précédentes en terme de pulsations $\omega_T^* \equiv 2\pi C_T / \xi_{2D}^T \approx 0.6$ et $\omega_L^* \equiv 2\pi C_L / \xi_{2D}^L \approx 0.63$, pour s’apercevoir que celles-ci sont équivalentes.

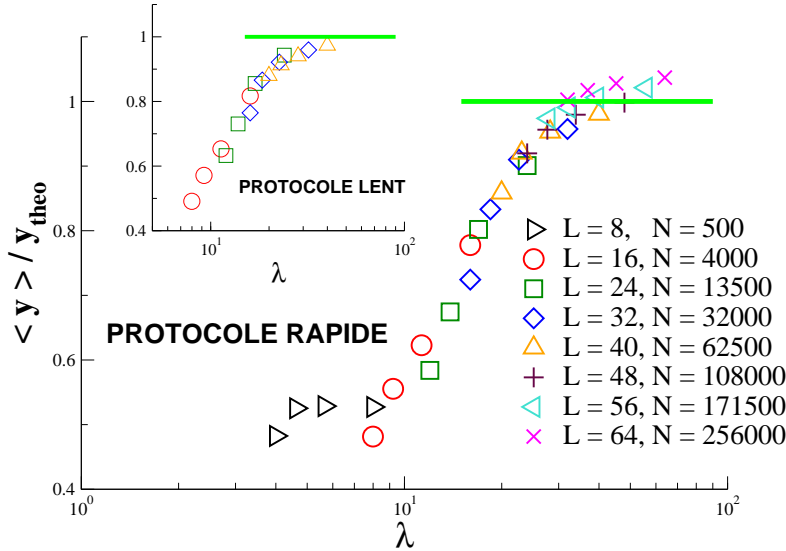


FIG. 3.15 – Même type de loi d’échelle que celle obtenue sur la Fig. 3.14 en fonction de la longueur d’onde $\lambda(p) \equiv 2\pi / \|\mathbf{k}\| = L / (l^2 + m^2 + n^2)^{1/2}$ pour les quatre premiers modes transverses du spectre de vibration à 3D. Comme à 2D, toutes les courbes se superposent sur la même courbe maîtresse faisant apparaître une longueur caractéristique $\xi_{3D}^T \approx 23\sigma$ à partir de laquelle le spectre de vibrations à basse fréquence peut être décrit comme variant linéairement avec le vecteur d’onde k . **Insert :** Même tracé pour le protocole lent qui montre le même type de comportement que pour le protocole rapide. Nous avons conservé le même code de couleur pour les deux types de refroidissements.

À 3D, nous avons traité le même type de problème et ce, en fonction du protocole de refroidissement.

³Notons que l’existence de $\lambda_{min} = 10\sigma$ pour les modes longitudinaux et $\lambda_{min} = 4\sigma$ pour les modes transverses, est typique des systèmes avec contraintes gelées. En effet, une loi d’échelle identique à celle tracée sur la Fig. 3.14 pour des systèmes sans contraintes gelées (comme ceux représentés sur la Fig. 3.13) ne fait pas apparaître de tels $\lambda_{min}^{L,T}$. Cette effet est alors relié à la différence de monotonie entre les $\langle y \rangle$ pour les systèmes avec t_{ij} de la Fig. 3.12 et les systèmes sans t_{ij} de l’insert de la Fig. 3.13.

dissement “lent” ou “rapide”. Les résultats sont présentés sur la Fig. 3.15 uniquement pour les quatre premiers modes de vibrations du spectre à basse fréquence, les premiers modes longitudinaux se situant à des fréquences plus élevées (rappelons que dans nos systèmes $C_L > 2C_T$). Une telle limite est due en partie à l'impossibilité avec les moyens actuels de calculs dont nous disposons d'étendre la diagonalisation de la matrice dynamique (Éq. 3.18) vers des modes plus élevés⁴. Sur cette figure, nous remarquons pour le protocole “rapide” que les données, tout comme à 2D, se superposent toutes sur une courbe maîtresse indépendamment de la taille du système considéré. Là aussi, il existe un régime pour lequel les vibrations des modes dont la longueur d'onde $\lambda(p)$ est inférieure à une longueur caractéristique $\xi_{3D}^T \approx 23\sigma$ sont surestimées par la théorie continue de l'élasticité. De plus, comme montré dans l'insert de cette même figure, l'influence de la vitesse de refroidissement ne bouleverse en rien l'existence de cette longueur aussi bien que sa valeur, qui reste à peu près identique pour les deux protocoles de refroidissement. Ainsi, comme mentionné dans la Section 2.2.2, si les contraintes gelées sont plus importantes dans le cas du protocole “rapide” par rapport au protocole “lent” conduisant à une pression hydrostatique à température nulle plus élevée dans le cas “rapide”, l'influence de ces contraintes gelées sur les propriétés vibrationnelles de nos matériaux amorphes reste un effet non pertinent dans le sens où elles ne modifient pas l'existence d'un *crossover* vers le régime continu. En revanche, celles-ci modifient la convergence en taille des pulsations comme montré sur la Fig. 3.12 et en insert de la Fig. 3.13.

À ce stade, il est nécessaire de se rappeler les longueurs caractéristiques apparaissant sur la Fig. 3.7 (p. 61). En effet, sur cette figure nous avons montré que le champ de déplacement non-affine à 2D et 3D, moyenné sur un élément de volume de côté b , décroissait exponentiellement avec la longueur b , faisant apparaître une longueur caractéristique $\xi_{2D} \approx 30 - 40\sigma$ et $\xi_{3D} \approx 23\sigma$. Nous avons relié ces longueurs à la taille caractéristique de structures tourbillonnaires présentes dans l'écart au champ de déplacement affine généré par l'application d'une déformation macroscopique sur le matériau (cf. Fig. 3.2, 3.3, 3.8). Ces structures tourbillonnaires non-affines emmagasinent plus de la moitié de l'énergie injectée au système par la déformation imposée. Ce champ non-affine est alors responsable de l'écart au calcul des coefficients élastiques par la méthode de Born aussi bien que par l'approximation harmonique, méthodes sous-estimant le coefficient de Lamé λ et sur-estimant le module de cisaillement μ (cf. Fig. 3.1). Ce que nous avons montré dans cette partie sur l'étude du spectre de vibration par les lois d'échelles des Fig. 3.14 et 3.15, est que les modes de vibrations dans nos matériaux amorphes sont fortement affectés par ces hétérogénéités élastiques. Ainsi, ceux-ci ne peuvent être prédits correctement à partir de la théorie continue classique de l'élasticité si leur longueur d'onde est trop petite (typiquement inférieures à $\xi_{2D/3D}^{T,L}$). Or, nous voyons qu'il est concevable de penser que ces longueurs caractéristiques à partir desquelles les modes de vibrations peuvent s'apparenter à des ondes planes sont à corréluer aux longueurs de corrélation des hétérogénéités élastiques du

⁴L'obtention de 7000 modes de vibrations à 2D nécessite 48 heures de calculs sur 12 processeurs pour $N = 10000$ particules, i.e. une matrice creuse symétrique de dimension $(dN) \times (dN)$ où d est la dimension spatiale à diagonaliser. L'obtention de 100 modes de vibrations à 3D nécessite un mois de calcul sur 16 processeurs pour $N = 256000$ particules. Les calculs ont été effectués sur le cluster Compaq du CDCSP intégrant 8×4 processeurs Alpha EV67 cadencés à 667 MHz et possédant 8×2 Go de mémoire.

champ non-affine. Il est alors peut-être intéressant de penser que les deux types d'ondes transverses et longitudinales ne peuvent se propager correctement lorsque leur longueur d'onde est de l'ordre des longueurs de corrélations des hétérogénéités élastiques, et qu'un traitement analytique sur la propagation de ces ondes pourrait consister à traiter l'équation de propagation des ondes élastiques (Éq. 3.9, p. 44) avec des coefficients élastiques fluctuant spatialement. D'autre part, d'après notre analyse en loi d'échelle, nous avons montré que les fréquences de ces modes de longueurs d'onde inférieures à la taille des hétérogénéités élastiques étaient plus petites que celles prédites par la théorie de l'élasticité classique. Nous nous attendons alors à un excès de modes de vibrations dans la densité d'état de ces modes à basses fréquences par rapport à la théorie de Debye, ce que nous allons vérifier maintenant.

3.3.2 Densité d'états des modes de vibrations

Comme nous l'avons mentionné dans l'introduction de cette Section 3.3, les modes propres de vibration des matériaux amorphes sont caractérisés expérimentalement par la mesure directe ou indirecte de la densité d'états des modes de vibration. Passant outre les détails techniques permettant d'accéder à ces densité d'états, un certain nombre de travaux se sont consacrés à relier l'obtention de ces données expérimentales à celles pouvant être accessibles numériquement notamment dans le cas de verres réalistes comme la silice [156, 171, 173]. Dans nos simulations, nous avons adopté des techniques classiques pour l'obtention de ces densités d'états de modes de vibrations, techniques adaptées aux protocoles numériques que nous avons développé aussi bien qu'à nos verres modèles. Ainsi, à 2D, nous avons opté pour l'obtention du spectre de vibrations par diagonalisation de la matrice dynamique (Éq. 3.18). Étant donnée la grande taille des systèmes considérés, nous avons optimisé l'obtention de ce spectre par rapport à nos moyens de calculs, c'est-à-dire que nous avons systématiquement obtenu pour des tailles de systèmes de $N = 10000$ particules les 7000 premiers modes de vibration, suffisants pour obtenir une densité d'état dans la région des basses fréquences qui nous intéresse.

Nous avons représenté une telle densité d'états des modes de vibrations à 2D sur la Fig. 3.16. Sur cette figure, nous avons tracé trois lois de puissances représentant les différents régimes apparaissant sur la Fig. 3.14. Ainsi, nous montrons que dans le régime où les ondes élastiques possèdent une longueur d'onde $\lambda \ll \xi_{2D}^{L,T}$, la densité d'états $g(\omega)$ varie plus lentement avec ω que la prédiction de Debye $g_D(\omega) \propto \omega$ à 2D (courbe en pointillés longs alternés). À l'inverse, si le régime de Debye est valable aux petits ω , il apparaît un régime intermédiaire pour lequel la dépendance en ω semble être plus rapide que la loi de puissance de Debye, conduisant à un excès de modes de vibrations, régime débutant vers la pulsation $\omega_T \equiv 2\pi C_T / \xi_{2D}$ des ondes transverses. Cet excès est beaucoup plus visible en insert de cette même figure, où nous avons tracé la densité d'état $g(\omega)$ divisée par la prédiction linéaire de Debye à 2D. Nous remarquons alors que les positions des pulsations ω_T et ω_L associées à la **longueur caractéristique de corrélation des hétérogénéités élastiques** ξ_{2D} , décrivent correctement la position aussi bien que la largeur du pic Boson. Notons le choix ici de la longueur caractéristique ξ_{2D} issue de l'étude sur le champ non-affine, et non des longueurs $\xi_{2D}^{L,T}$ qui dépendent de l'onde considérée. Nous avons en effet montré plus haut que celles-ci conduisent à une pulsation identique de vibration, de l'ordre de ω_T . Il faut donc voir la pulsation ω_L présentée ici comme la limite extrême de pro-

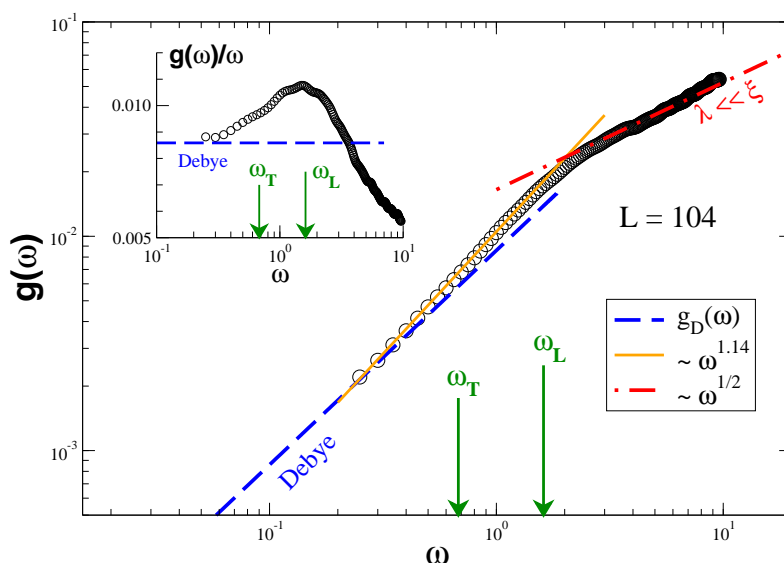


FIG. 3.16 – Densité d'états des modes de vibrations $g(\omega)$ pour un système contenant $N = 10000$ particules à 2D, obtenue par diagonalisation de la matrice dynamique. Seuls les 7000 premiers modes propres de vibration ont été obtenus, raison pour laquelle la queue de la densité d'état n'est pas visible. Nous avons inséré dans la figure trois lois de puissances. La première est la prédiction de Debye $g_D(\omega)$ (Éq. 3.21, p. 48) représentée par la ligne en pointillé, calculée à partir des vitesses du son $C_{T,L}$ déterminée précédemment. La ligne en continu varie plus rapidement que la prédiction de Debye tandis que celle en pointillés longs est une loi de puissance en $\omega^{1/2}$ représentant les ondes ayant une longueur d'onde beaucoup plus petite que ξ_{2D} (cf. Fig. 3.14). Nous avons aussi représenté les pulsations associées $\omega_{L,T} \equiv 2\pi C_{L,T}/\xi_{2D}$, où ξ_{2D} est la longueur caractéristique des hétérogénéités élastiques. **Insert** : Densité d'états divisée par la prédiction de Debye $g(\omega)/\omega$ en fonction de la fréquence ω . Nous remarquons que la position du pic Boson se situe au voisinage des pulsations ω_T et ω_L .

pagation des ondes élastiques dont la longueur d'onde est associée à celle des hétérogénéités élastiques. Dans ce qui suit, nous dissociérons les pulsations $\omega_{L,T}$ associées à ξ_{2D} , des pulsations $\omega_{L,T}^*$ associées à $\xi_{2D}^{L,T}$.

À 3D, comme nous l'avons mentionné précédemment, l'obtention de la densité d'état des modes de vibrations par diagonalisation de la matrice dynamique, pour des tailles de systèmes grandes devant la taille des hétérogénéités élastiques, est impossible actuellement avec les moyens informatiques dont nous disposons. Aussi, avons-nous utilisé une approche équivalente à la diagonalisation de la matrice dynamique, consistant, dans l'approximation harmonique, à calculer la transformée de Fourier de la fonction d'auto-corrélation des vitesses à basse température et aux petits vecteurs d'ondes (Éq. 3.22, p. 48), pour obtenir la densité d'états des modes de vibration (Éq. 3.23) [18]. À la différence de l'approche directe par diagonalisation, les configurations utilisées pour cette approche ne sont pas contraintes à rester dans un minimum local d'énergie potentielle, mais au contraire à vibrer dans les puits d'énergie locaux quite à s'en

échapper au bout d'un temps suffisamment long, ceci afin de pousser le système à visiter son espace des phases.

Numériquement, à des températures très en-dessous de la T_g , une telle exploration de l'espace des phases Γ est inaccessible sur l'échelle de temps de la simulation. Il nous faut alors utiliser des techniques statistiques d'échantillonnage pour visiter l'espace des phases, techniques appliquées notamment pour le calcul de la fonction d'auto-corrélation des vitesses.

Au niveau de la simulation, nous avons procédé ainsi. En premier lieu, nous avons estimé la T_c^{3D} à partir de la valeur de $T_c^{2D} \simeq 0.26$. Cette estimation tient compte de $\pm 30\%$ de T_c^{2D} , soit $0.18 < T_c^{3D} < 0.34$. Une telle donnée nous est nécessaire pour être certain d'effectuer la dynamique inhérente au calcul de la fonction d'auto-corrélation des vitesses, à une température très en-dessous de T_c^{3D} , pour laquelle l'approximation harmonique est valable. Nous avons alors choisi une température de dynamique à $T = 10^{-4}$, soit trois ordres de grandeur en-dessous de T_c^{3D} . En deuxième lieu, nous avons effectué la dynamique de "pseudo-équilibre" à cette température (nous pouvons même dire de "vieillessement", tant le temps de relaxation à cette température est très grand), pendant $t = 10^6$ MDS avec un pas d'intégration $h = 10^{-3}$. Notons que nous avons testé différents temps de vieillissement $\delta t \equiv h \times t = 10^1, 10^2, 10^4$ à $T = 10^{-4}$, celui finalement utilisé $\delta t = 10^3$ étant un bon compromis entre coût de calcul et dépendance de la densité $g(\omega)$ avec δt . En dernier lieu, après cette phase de vieillissement de $\delta t = 10^3$, nous mesurons la fonction d'auto-corrélation des vitesses pendant $\delta t = 10^2$. L'intégration par transformée de Fourier (Éq. 3.23) a été réalisée à l'aide d'un algorithme de FFT [20] en prenant soin de conserver la commensurabilité des vecteurs d'ondes k due à la taille finie de la cellule de simulation.

Comme représenté sur la Fig. 3.17, nous avons déterminé pour deux températures différentes la densité d'état $g(\omega)$, obtenue par le même protocole numérique que celui décrit précédemment. Sur cette figure, pour une taille de système $L = 56\sigma$ grande devant la taille des hétérogénéités élastiques ($\xi_{3D} \approx 23\sigma$), nous avons effectué le protocole numérique précédent pour une température $T = 10^{-1}$, soit du même ordre de grandeur que T_c^{3D} , et pour la température que nous utiliserons désormais $T = 10^{-4}$, et ce pour le protocole rapide. Nous remarquons qu'à la température la plus élevée, la prédiction de Debye n'est pas atteinte comme l'on s'y attendrait (cf. Fig. 3.15) aux grandes longueurs d'onde, justifiant le choix d'une température plus basse. Notons que compte tenu de la taille finie de la cellule de simulation, la plus petite pulsation accessible est donnée par $\omega_{min} \equiv 2\pi C_{eff}/L \approx 0.3$, où $C_{eff} \equiv [(2C_T^{-3} + C_L^{-3})]^{-1/3}$ est une vitesse effective des ondes élastiques dans le matériau. D'autre part, comme présenté en insert de cette figure, nous avons calculé la densité d'état $g(\omega)$ à la température $T = 10^{-4}$ pour la même configuration ayant subi un protocole lent et un autre rapide (nous entendons par là que ces configurations ont la même distribution du désordre et sont issues de la même structure CFC à $T = 1$). Nous remarquons aux basses pulsations un faible élargissement de la densité d'états des modes de vibration dans le cas du protocole "lent" par rapport au protocole "rapide". Cet effet sera quantifié plus précisément par la suite. Notons par conséquent qu'hors mentionné, **tous les résultats suivants sont obtenus pour le type de protocole "rapide"**.

Dès lors, nous avons appliqué systématiquement le protocole numérique permettant d'obtenir la densité d'états des modes de vibration à 3D pour différentes tailles de systèmes. Nous

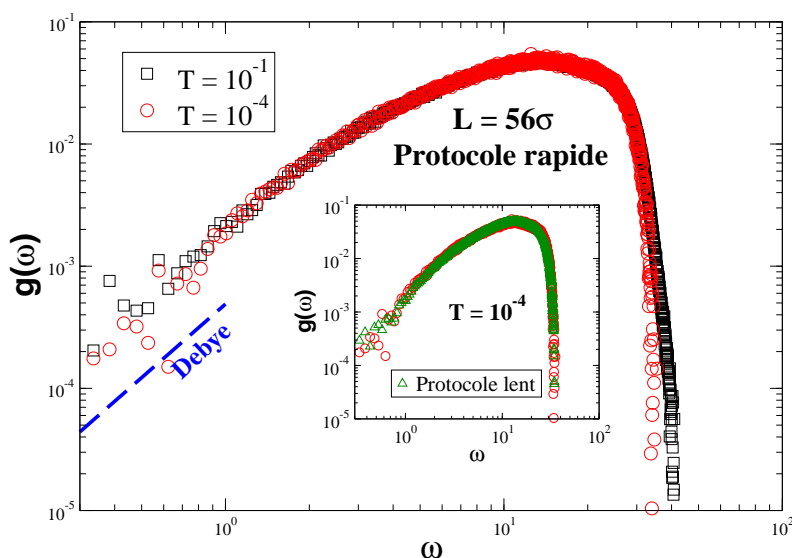


FIG. 3.17 – Densité d’états des modes de vibration à 3D en fonction de la température pour un système contenant $N = 171500$ particules, de taille $L = 56\sigma$, généré par le protocole de refroidissement dit “rapide”. Nous avons utilisé le protocole numérique décrit dans le texte pour le calcul de $g(\omega)$. La ligne en pointillé représente la prédiction 3D de Debye (Éq. 3.21). Nous remarquons la meilleure convergence aux grandes longueurs d’ondes pour la température la plus basse. **Insert :** Densité d’états $g(\omega)$ à $T = 10^{-4}$ pour la même configuration générée suivant les protocoles “lent” et “rapide” de taille $L = 56\sigma$. Nous remarquons un élargissement de la densité d’états aux petites pulsations.

avons résumé les résultats obtenus sur la Fig. 3.18. Sur cette figure, nous avons tracé les densités d’états $g(\omega)$ pour différentes tailles de systèmes. Nous remarquons tout d’abord que nos données deviennent rapidement indépendantes de la taille des systèmes considérés pour des pulsations suffisamment grandes devant ω_T et ω_L . De plus, nous pouvons relever aussi la forme symétrique de la densité d’état $g(\omega)$ (en coordonnées linéaires) autour de son maximum situé en $\omega \approx 14.3$. Notons toutefois que ce maximum est différent de la pulsation de Debye $\omega_D \approx 18.3$, elle-même plus petite que la pulsation propre associée à une longueur d’onde de l’ordre de la distance interparticulaire σ de valeur $\omega_\sigma \approx 26.4$.

Comme à 2D sur la Fig. 3.16, nous avons présenté sur la Fig. 3.18 des lois de puissances auxquelles peuvent être associées différents régimes apparaissant sur la Fig. 3.15. Aux grandes longueurs d’ondes, nos données sont en relativement bon accord avec la prédiction de Debye, même s’il faudrait obtenir des tailles de système plus grandes pour mieux s’en apercevoir. À partir de la pulsation ω_T associée à la longueur caractéristique des hétérogénéités élastiques à 3D ξ_{3D} , la densité d’état des modes de vibration $g(\omega)$ augmente plus rapidement que la loi de Debye en ω^2 . Cet effet est là-aussi plus visible sur la courbe en insert représentant l’écart à la loi de Debye, et apparaît comme un excès de modes de vibration, i.e. le pic Boson. Comme à 2D, la largeur de ce pic est assez bien décrite par la position de ω_T et ω_L . Immédiatement après ce régime d’excès, nous avons tracé une autre loi de puissance plus lente que la prédiction de De-

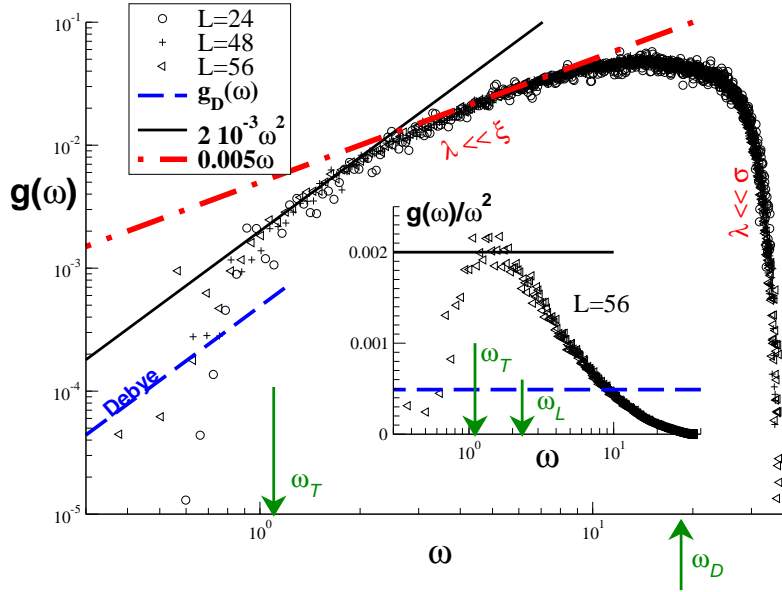


FIG. 3.18 – Densité d'états des modes de vibrations $g(\omega)$ à 3D en fonction de la taille L des systèmes considérés, obtenue par intégration de Fourier de la fonction d'auto-corrélation des vitesses à $T = 10^{-4}$. Les lignes représentent trois lois de puissance, la ligne en pointillés étant la prédiction de Debye à 3D (Éq. 3.21, p. 48). La ligne en pointillés longs alternés correspond à une dépendance linéaire de la densité d'état avec la pulsation dans le régime dominé par le champ non-affine $\lambda(p) \ll \xi_{3D}$. Comme la Fig. 3.16, nous avons aussi inclus les pulsations $\omega_{L,T} \equiv 2\pi C_{L,T}/\xi_{3D}$, ainsi que la pulsation de Debye $\omega_D = \{18\pi\rho/(2C_T^{-3} + C_L^{-3})\}^{1/3} \approx 18.3$. Les pulsations les plus grandes correspondent alors à des vibrations à de très petites échelles $\lambda(p) \ll \sigma$. **Insert :** Densité d'états $g(\omega)$ divisée par la prédiction de Debye à 3D en fonction de ω , pour une grande taille de système $L = 56\sigma$. Comme à 2D, ω_T et ω_L décrivent correctement la position et la largeur du pic Boson.

bye, région du spectre de vibration pour laquelle les modes propres de vibration possèdent une longueur d'onde très petite par rapport à la longueur d'onde caractéristique des hétérogénéités élastiques $\lambda \ll \xi_{3D}$.

Le pic Boson semble donc marquer un *crossover* entre un régime élastique continu pour les vibrations et un régime dominé par le champ de déplacement non-affine. De même qu'à 2D, notons d'autre part que nous avons utilisé ξ_{3D} pour l'estimation de la pulsation ω_L , pulsation qui doit être prise comme la borne supérieure des pulsations accessibles par des ondes de longueur d'onde de l'ordre de la longueur caractéristique de corrélation des hétérogénéités élastiques.

Comme nous l'avons présenté dans l'insert de la Fig. 3.17, nous avons déterminé la densité d'états des modes de vibration à 3D pour les deux types de protocoles de refroidissement "lent" et "rapide". Ces deux types de protocoles de refroidissement ont été appliqués sur une même configuration, i.e. sur la même configuration du désordre, dans la phase de production. Les deux configurations finales obtenues par ces deux protocoles ont ensuite subi le protocole de calcul de la densité d'états des modes de vibrations par l'obtention de la fonction d'auto-corrélation

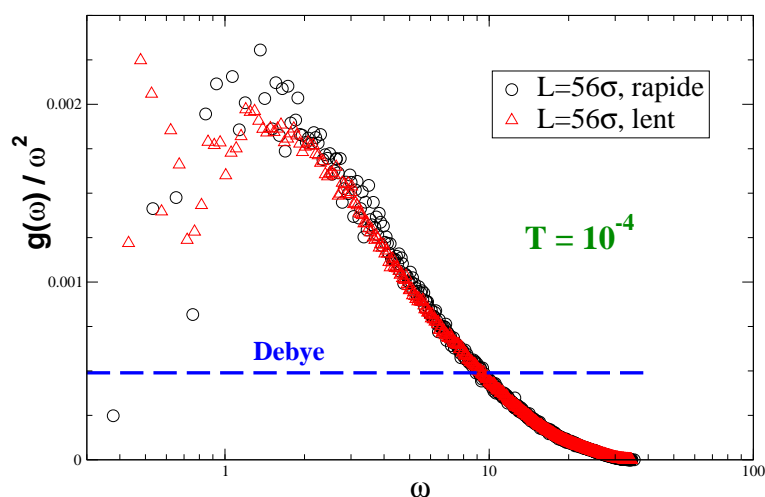


FIG. 3.19 – Comparaison des densités d’états des modes de vibrations divisées par la prédiction de Debye à 3D $g(\omega)/\omega^2$ et calculées pour les densités d’états présentées dans l’insert de la Fig. 3.17. Nous remarquons un déplacement vers les plus hautes pulsations et une diminution en intensité du Pic Boson pour le système ayant subi un vieillissement (protocole “lent”) en accord avec les mesures expérimentales [176, 191, 199].

des vitesses à $T = 10^{-4}$ comme présenté plus haut.

Sur la Fig. 3.17, nous avons évoqué un faible élargissement aux basses pulsations de cette densité d’états $g(\omega)$ pour le protocole “lent” par rapport à celle calculée par la même méthode pour le protocole “rapide”. Cet effet est plus visible sur la Fig. 3.19 où nous avons tracé la densité d’états divisée par la prédiction de Debye à 3D $g(\omega)/\omega^2$ pour les mêmes densités d’états que celles représentées dans l’insert de la Fig. 3.17.

Sur la Fig. 3.19, nous remarquons que la position de l’excès de modes de vibrations (constituant le Pic Boson) pour le système ayant subi un protocole de refroidissement “lent” se déplace vers les pulsations les plus hautes par rapport à la position du Pic Boson pour le même système ayant subi un protocole “rapide”, et de plus que l’intensité du pic est plus faible dans le cas du protocole “lent” avec une décroissance de la densité d’état autour du pic dans la partie des basses pulsations.

Notons que cet effet est en accord avec les observations effectuées par Duval *et al.* [191, 199] sur un verre de polymère ayant subi un vieillissement. En effet, ces auteurs ont déterminé la densité d’états des modes de vibrations d’un verre de polymère à basse énergie par des méthodes de diffusion anélastique de neutrons, pour deux types de refroidissement de ce verre. Le premier est obtenu par un refroidissement rapide à partir d’un état au-dessus de T_g , tandis que le deuxième est vieilli pendant un certain temps en-dessous de T_g . Ils observent alors que la densité d’états des modes de vibration autour du Pic Boson décroît avec le vieillissement, et que la position du pic se déplace vers les plus hautes fréquences. Dans une communication privée [176], ces mêmes auteurs observent un tel effet y compris dans un verre de silice pour le même type d’investigation en “vitesse” de refroidissement. Ils interprètent ces effets du vieillissement sur l’excès de modes de vibration du Pic Boson à partir de considérations sur le paysage d’énergie [226] et du concept “d’élasticité hétérogène à haute fréquence” [98, 99, 200].

À l’aide de ces études sur le spectre à basse fréquence et sur la densité d’états des modes de vibrations, nous avons pu montrer que les modes de vibration sont fortement affectés par

l'existence des hétérogénéités élastiques, et ne peuvent être prédits correctement par la théorie continue de l'élasticité si les longueurs d'ondes associées à ces modes sont plus petites que la longueur caractéristique de corrélation de ces hétérogénéités. Les analyses en lois d'échelles effectuées sur les Fig. 3.14 et 3.15 montrent l'existence de deux régimes dans le domaine de longueurs d'ondes plus petites que la taille caractéristique des hétérogénéités élastiques. Un premier régime où $\lambda < \lambda_{min}^{L,T}$ (uniquement accessible à 2D sur la Fig. 3.14), pour lequel les fréquences sont sous-estimées par la théorie de l'élasticité, et un deuxième régime pour $\xi_{2D/3D}^{L,T} > \lambda > \lambda_{min}^{L,T}$ où les fréquences sont cette fois-ci sur-estimées par la théorie continue de l'élasticité. L'existence de ce dernier régime implique alors un excès de modes de vibrations par rapport à la prédiction de Debye à 2D aussi bien qu'à 3D (Fig. 3.16 et 3.18). Cet excès, i.e. pic Boson, est alors situé au bord du régime vibrationnel dominé par le champ non-affine, sa position étant donnée par les longueurs caractéristiques de corrélation des hétérogénéités élastiques ξ_{2D} et ξ_{3D} .

Si nous sommes désormais à même de comprendre avec circonspection ces anomalies de densités d'états, la question quant à la nature des ondes élastiques au voisinage du pic boson reste encore ouverte. Comme nous l'avons cité plus haut, il semblerait que la sur-estimation des fréquences correspondant à des longueurs d'ondes plus petites que ξ serait liée à un déplacement des modes associés à ces longueurs d'ondes vers le bord du régime non-affine.

Une quantité non-négligeable de modèles ont essayé d'appréhender la problématique des vibrations dans les verres. Aussi, l'approche par loi d'échelle (Fig. 3.14, 3.15) nous a-t-elle renseigné sur le comportement de la relation de dispersion. Ainsi, un certain nombre de modèles [226] traitent le pic Boson comme une conséquence de l'applatissage de la relation de dispersion due au couplage entre les ondes planes et des modes non-propagatifs.

Cette dernière approche est intéressante, ne serait-ce que par la possible existence de modes mous à énergies nulles, comme montré par Wyart *et al.* [78, 79] sur des matériaux modèles proches du point de *jamming*. Les propriétés vibrationnelles de ces matériaux amorphes faiblement connectés font introduire une fréquence caractéristique ω^* séparant deux types de comportements vibrationnels : en-dessous de ω^* , le système peut être décrit comme un milieu élastique, tandis qu'au-delà de cette fréquence, les modes de vibration correspondent à des modes constituant des états isostatiques, construits à partir de modes mous. Ces modes anormaux apparaissant à ω^* sont caractérisés par une longueur caractéristique l^* plus grande que la taille des particules, et qui varie comme l'inverse de la coordination $\delta z = 4\pi\rho \int_0^R r^2 g(r) dr$ à 3D, où R est un paramètre ajustable. De tels modes seraient plausibles dans nos systèmes en considérant par exemple des "brisures d'isostaticités élastiques", i.e. hétérogénéités élastiques.

Citons aussi les approches (déjà mentionnées) de type Milieux Effectifs [214, 215, 216, 217] qui introduisent dans les équations de propagation des ondes élastiques des variations spatiales des constantes élastiques. La limite actuelle de telles approches se situe dans la difficulté d'introduire des corrélations du désordre dans ces constantes élastiques. Néanmoins, un travail récent de Gurarie et Atland [216] a mis en évidence que la densité d'états correspondant aux équations de propagation d'ondes dans un milieu désordonné pouvait contenir soit un pic à des longueurs d'ondes des phonons de l'ordre de la longueur de corrélation du désordre, soit un maximum élargi à des longueurs d'ondes en-dessous de cette longueur de corrélation.

De toute évidence, il paraît évident que l'origine d'un tel écart à la prédiction continue réside

dans la nature du désordre local, ingrédient essentiel, notamment, aux approches théoriques de Milieux Effectifs. La question quant à la pertinence d'un tel désordre reste posée. En tout cas, les approches de Milieux Effectifs, bien que sur des modèles simplifiés, ont montré que de simples fluctuations spatiales de constantes élastiques non-corrélées étaient suffisantes pour obtenir nombre de caractéristiques associées au Pic Boson pour les fréquences propres et les vecteurs propres de vibrations. Nous pensons aussi qu'un tel traitement plus sophistiqué incluant des corrélations à longue portée dans les constantes élastiques, ou bien des couplages non-triviaux entre constantes élastiques locales, pourrait capter une partie de la physique du problème. En revanche, il est plus délicat à l'heure actuelle de relier les variations spatiales des coefficients élastiques au désordre gelé comme représenté sur la Fig. 2.4 (p. 21) et ceci afin d'expliquer les structures tourbillonnaires rencontrées.

Dans nos modèles numériques, la connaissance des modes propres de vibration par diagonalisation de la matrice dynamique, nous permet d'avoir accès aux vecteurs propres associés à chaque mode. Aussi, afin de comprendre la nature de ces ondes élastiques et leur comportement notamment dans la région du pic Boson, nous avons entrepris d'effectuer une étude détaillée à 2D de ces vecteurs propres. À 3D, cette étude n'a pas été possible pour les raisons évoquées plus haut, néanmoins, moyennant des moyens de calculs plus importants, notons qu'elle est réalisable. Dans la partie suivante, nous allons donc présenter cette étude.

3.3.3 Étude des vecteurs propres

Comme nous l'avons montré au début de ce chapitre, les vecteurs propres de vibration d'un cristal parfait sont des états d'ondes planes. Dans un matériau amorphe, ceci n'est pas forcément le cas. En effet, pour un système désordonné, nous pouvons nous attendre à ce qu'aux grandes longueur d'onde, les modes propres de vibration s'apparentent à de tels états d'ondes planes, en revanche, au fur et à mesure que la longueur d'onde diminue, ce fait peut s'avérer être différent comme nous le verrons par la suite. Ainsi, une grande quantité de modèles théoriques et d'interprétations de données expérimentales traitent de la nature des ondes vibrationnelles dans les matériaux amorphes, notamment quant à la structure des ondes constituant le Pic Boson.

À l'heure actuelle, plusieurs types d'interprétations existent. Citons par exemple l'interprétation de Ruocco *et al.* [190] selon laquelle les ondes acoustiques dans la silice amorphe se propagent jusqu'à des longueurs d'ondes de l'ordre de la distance interatomique, interprétation en contradiction avec celle développée par Foret *et al.* [177, 179, 7] dans de la silice notamment, qui montrent au contraire un *crossover* dans la propagation de ces ondes vers un régime de diffraction forte se situant à une fréquence proche de celle du Pic Boson, c'est-à-dire à une longueur d'onde plus grande que celle associée au tétraèdre SiO_4 dans la silice amorphe. À ce phénomène de *crossover* est associée la transition de Ioffe-Regel [208] pour la propagation des phonons en milieux désordonnés [213, 214, 222] pour lesquels le libre parcours moyen $l(\omega)$ (mesuré par exemple par la donnée de la conductivité thermique $\kappa(T)$) est de l'ordre de la longueur d'onde du phonon $\lambda(\omega)$, correspondant donc à un état où les phonons sont faiblement diffractés vers un état où ils le sont fortement. En accord avec le critère de Ioffe-Regel [100], dans le régime où les phonons sont fortement diffractés ($l(\omega) \sim \lambda(\omega)$), ceux-ci peuvent être localisés au sens d'Anderson [21]. Notons que dans ce travail de Graebner *et al.* [100], les au-

teurs proposent que la transition de Ioffe-Regel pour les modes vibrationnels apparaisse pour les phonons dont la longueur d'onde et le libre parcours moyen sont du même ordre qu'une longueur de corrélation structurelle du matériau. Ils estiment une telle longueur de l'ordre de 20 – 50 structures atomiques. Ces arguments amènent les auteurs à conjecturer que le plateau universel de la conductivité thermique dans les verres dans la région $T = 1 - 30\text{K}$ doit être associé à un processus de localisation des phonons dû à une forte diffraction par les inhomogénéités à ces échelles de longueur.

Le problème de propagation/non-propagation (cité plus haut) des ondes planes dans les matériaux amorphes s'enrichit alors de celui pour lequel ces ondes sont localisées ou au contraire de nature collective, notamment dans le régime de Pic Boson ou au-delà⁵.

Dans [213], il est montré que si la fréquence associée au pic Boson est de l'ordre de celle associée à la transition de Ioffe-Regel, les vecteurs propres de vibration n'en sont pas pour autant localisés, la localisation vibrationnelle n'apparaissant qu'à l'extrémité de la bande de polarisation. Dans [214, 222], il est montré que la région du pic Boson débute à la fréquence pour laquelle les ondes planes commencent à être affectées par la diffraction, i.e. $l(\omega) \sim \lambda(\omega)$. De plus, ces auteurs montrent dans [222] que les modes proches du pic Boson et au-delà ne sont ni propagatifs, ni localisés, mais de nature diffuse, et dans [212] que les modes constituant le pic Boson sont de nature collective avec une longueur de corrélation des mouvements collectifs de l'ordre de 20 Å.

Aussi, afin d'étudier ces différentes approches, et leur possible applicabilité à nos systèmes, nous avons tout d'abord entrepris de caractériser le degré de localisation des vecteurs propres à 2D en fonction de la pulsation $\omega(p)$ associée au mode p . Pour cela, nous définissons comme pour l'étude du champ non-affine (Éq. 3.38, p. 58) le taux de participation d'un mode de pulsation $\omega(p)$ comme :

$$Pr(\omega) \equiv \frac{(\sum_{i=1}^N |\mathbf{e}_i(\omega)|^2)^2}{N \sum_{i=1}^N |\mathbf{e}_i(\omega)|^4} \quad (3.49)$$

où, $\mathbf{e}(\omega)$ est le vecteur propre associé à un mode de fréquence $\omega(p)$ et p l'index du mode. Comme d'habitude, le taux de participation de l'Éq. (3.49) s'interprète comme suit : si le mode correspondant à la valeur propre ω est délocalisé, tous les atomes vibrent à amplitude égale et $Pr(\omega) \approx 1$, en revanche, si le mode est fortement localisé, alors $Pr(\omega) \rightarrow N^{-1}$. De plus, comme défini dans [207], il est possible d'estimer la localisation spatiale des modes propres vibrationnels, ceci nécessitant la connaissance du centre de "gravité" (rappelons que la masse de chaque particule est égale à 1 dans nos systèmes). Cette grandeur s'obtient par la formule suivante :

$$\mathbf{r}_g(\omega) \equiv \frac{\sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i |\mathbf{e}_i(\omega)|^2 m_i^{-1}}{\sum_{i=1}^N |\mathbf{e}_i(\omega)|^2 m_i^{-1}} \quad (3.50)$$

et la longueur de localisation spatiale du mode de pulsation $\omega(p)$ est alors :

⁵Notons que ces phonons seront localisés dans la limite des hautes fréquences $\omega \sim \omega_D$, où ω_D est la pulsation de Debye.

$$L(\omega) \equiv \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_g(\omega)|^2 |\mathbf{e}_i(\omega)|^2 m_i^{-1}}{\sum_{i=1}^N |\mathbf{e}_i(\omega)|^2 m_i^{-1}}} \quad (3.51)$$

où \mathbf{r}_i est la position de la particule i et $m_i \equiv 1$. Ainsi, en utilisant les conditions périodiques aux bords dans nos systèmes 2D (rappelons que nos verres sont totalement périodiques dans toutes les directions), la longueur définie par l'Éq. (3.51) possède une valeur maximale égale à la moitié de la cellule de simulation. Nous avons représenté sur la Fig. 3.20 le taux de participation donné par l'Éq. (3.49) et la longueur de localisation $L(\omega)$ définie par l'Éq. (3.51), quantités calculées dans nos systèmes à 2D pour les 2000 premiers vecteurs propres associés aux valeurs propres utilisées pour obtenir la densité d'états des modes de vibrations de la Fig. 3.16.

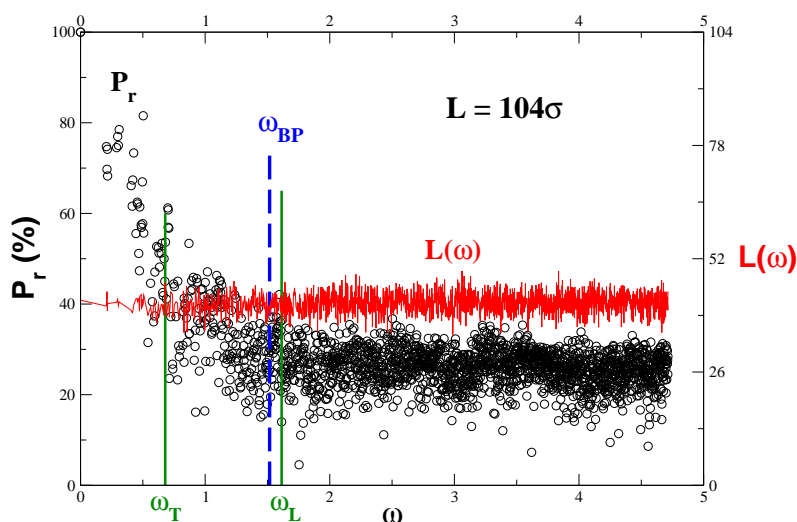


FIG. 3.20 – Taux de participation $Pr(\omega)$ (en %) en fonction de la pulsation $\omega(p)$ calculé à partir de l'Éq. (3.49) et longueur de localisation $L(\omega)$ donnée par l'Éq. (3.51) en fonction de la même pulsation. Seulement 2000 vecteurs propres ont été calculés pour cette analyse, la pulsation de Debye se situant dans nos systèmes 2D vers $\omega_D \approx 15.3$. Les configurations utilisées contiennent $N = 10000$ particules dans une cellule de simulation de taille $L = 104\sigma$. Nous avons tracé les pulsations associées à la longueur de corrélation des hétérogénéités élastiques à 2D ξ_{2D} pour les ondes transverses (ω_T) et longitudinales (ω_L). De même, nous avons retranscrit la pulsation ω_{BP} associée au sommet du pic Boson mesuré en insert de la Fig. 3.16.

Sur la Fig. 3.20, nous remarquons que le taux de participation associé aux modes de vibrations $\omega(p)$ décroît de 100% à environ 30% en se stabilisant à cette valeur à partir de la fréquence ω_{BP} associée au sommet du pic Boson mesuré en insert de la Fig. 3.16. À l'inverse, nous remarquons que la longueur de localisation $L(\omega)$ reste constante dans la gamme de fréquence regardée, égale à sa valeur maximale, i.e. la moitié de la cellule de simulation. Notons qu'ayant calculé ces quantités pour seulement 2000 modes de vibrations, il est possible que la longueur $L(\omega)$ décroisse dans la région proche de la pulsation de Debye $\omega_D \approx 15.3$ à 2D pour nos systèmes, puisqu'il est raisonnable de penser en effet que les modes à l'extrémité du spectre de vibration soient des modes localisés sur la distance interparticulaire. Dès lors, nous concluons

de la Fig. 3.20 que les modes à basses fréquences sont complètement délocalisés dans l'espace, mais le nombre de particules impliquées dans ces vibrations décroît avec l'augmentation de la fréquence jusqu'au régime de pic Boson et se stabilise dans le régime $\omega \in [\omega_{BP}; 5]$. Dans ce régime de vibration, les vecteurs propres de vibration ne sont donc pas des états localisés à l'échelle de la cellule de simulation.

Il est alors intéressant d'essayer de quantifier l'écart à la théorie continue de l'élasticité cette fois-ci dans le cas des vecteurs propres. Pour cela, en nous inspirant de [213], nous définissons une "pseudo" densité spectrale pour un état propre de vibration désordonné $|e\rangle$ comme le poids de celui-ci sur une onde plane de vecteur d'onde \mathbf{k} . Dans nos systèmes, cette définition est équivalente à déterminer l'amplitude de Fourier :

$$A_p(q) = \langle \mathbf{e}(p) | \mathbf{e}_{theo}(q) \rangle \quad (3.52)$$

où $\mathbf{e}(p)$ est le vecteur propre associé au mode p de vecteur d'onde \mathbf{k}_p et $\mathbf{e}_{theo}(q)$ est l'onde plane associée au mode q de vecteur d'onde \mathbf{k}_q . Les vecteurs d'ondes, nous le rappelons, sont discrets et, à 2D, de norme $\|\mathbf{k}\| = (2\pi/L)\sqrt{(n^2 + m^2)}$. À l'aide de la définition (3.52), il est dès lors possible de construire le vecteur propre "bruité" $\delta\mathbf{e}(p)$ pour un mode p comme :

$$\delta\mathbf{e}(p) \equiv \mathbf{e}(p) - \sum_{q \in \mathcal{D}_p} A_p(q) \mathbf{e}_{theo}(q) \quad (3.53)$$

où \mathcal{D}_p est l'ensemble de 4 ou 8 ondes planes q de même longueur d'onde que celle théoriquement associée au mode p . L'Éq. (3.53) s'interprète alors comme le vecteur propre numérique $\mathbf{e}(p)$ auquel nous enlèverions la plus grande contribution à la décomposition de Fourier du mode p .

Nous avons représenté sur la Fig. 3.21 une comparaison des vecteurs propres numériques et du bruit dans ces vecteurs propres, bruit calculé à partir de sa définition (3.53). Sur cette figure, deux modes particuliers ont été présentés. Le mode $p = 11$ dont la longueur d'onde est plus grande que ξ_{2D} et le mode $p = 231$ correspondant au sommet du pic Boson mesuré en insert de la Fig. 3.16. Pour le mode $p = 11$, nous avons multiplié par 2 les composantes du vecteur bruité $\delta\mathbf{e}(p)$ afin de rendre la comparaison plus claire. Pour le mode $p = 231$, aucun ajustement a été effectué. Nous remarquons alors que pour ce mode, vecteur propre numérique et bruit défini par l'Éq. (3.53) sont identiques.

Ainsi, ce que suggère la Fig. 3.21 est que dans le régime du pic Boson, l'approche de type "onde plane" n'est plus valable, i.e. le vecteur propre ne peut être décrit par les nombres quantiques (n, m) . Ceci peut se comprendre notamment sur la Fig. 3.22 où nous avons tracé la fonction $A_p(q)$ définie par l'Éq. (3.52) pour les modes $p = 3$ dont la longueur d'onde $\lambda(p) \gg \xi_{2D}$, $p = 43$ auquel est associé la pulsation ω_T et pour le mode $p = 600$ dont la longueur d'onde $\lambda(p) \ll \xi_{2D}$. Sur cette figure, les vecteurs propres empiriques $p = 3, 43, 600$ sont projetés sur les ondes planes théoriques indexées par $q \equiv p_{th}$. Nous avons tracé les amplitudes $A_p(q)$ en fonction de $(p_{th} - p)$, ceci afin de mettre en évidence la contribution de l'onde plane théorique de même index que celui du vecteur propre empirique à l'amplitude de projection. Comme nous le voyons, la largeur de l'amplitude de projection augmente avec l'index du mode empirique in-

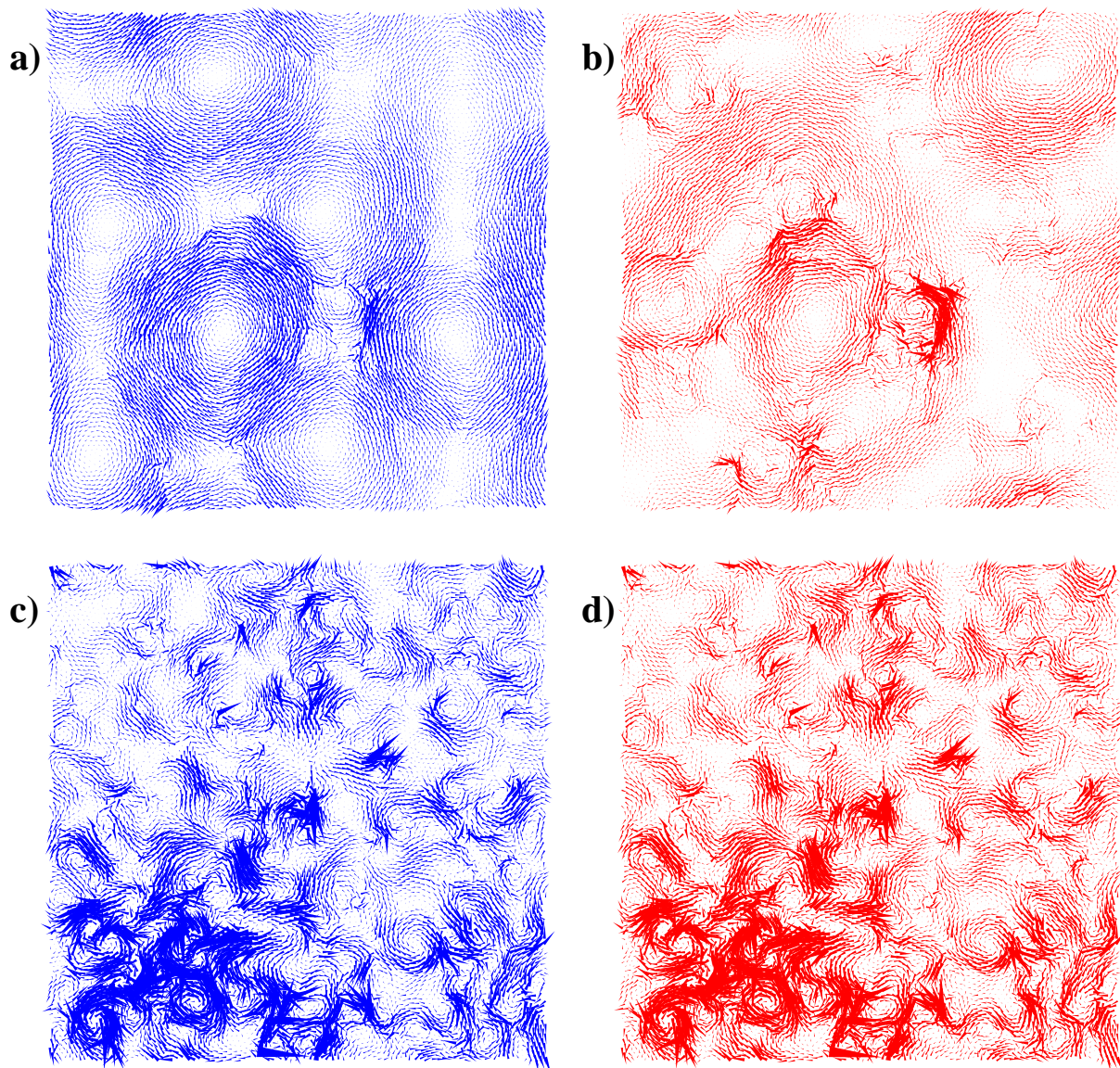
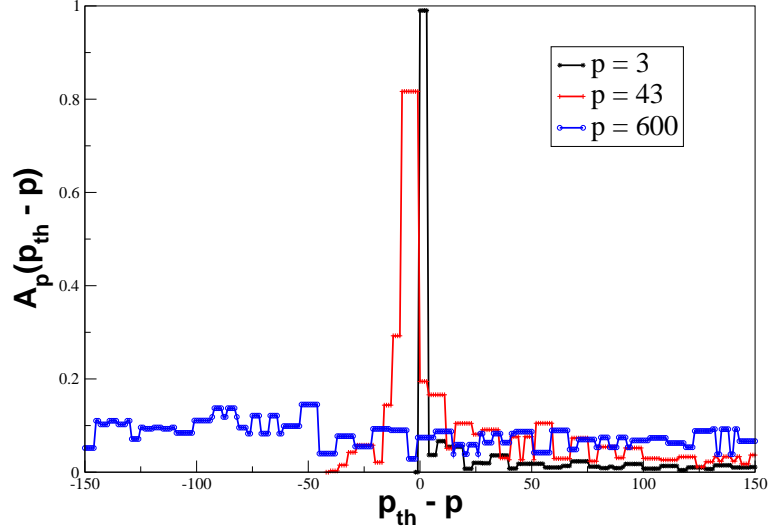


FIG. 3.21 – Comparaison des vecteurs propres (colonne gauche) et du bruit dans ces vecteurs propres (colonne droite) calculé par l'Éq. (3.53). **(a)** et **(b)** : vecteur propre pour le mode $p = 11$ et bruit dans ce vecteur propre. Notons que les composantes du vecteur bruité ont été multipliées par 2 pour rendre la comparaison avec le vecteur propre numérique plus claire. **(c)** et **(d)** : vecteur propre pour le mode $p = 231$ et bruit associé à ce mode. Ce mode correspond au sommet du pic Boson mesuré en insert de la Fig. 3.16. Dans ce cas, vecteur bruité et non bruité sont à la même échelle naturellement. Notons alors que le bruit et le vecteur propre lui-même sont identiques.

diquant que plus la pulsation $\omega(p)$ augmente, plus des ondes planes voisines viennent “polluer” la projection théorique, rendant donc celle-ci inappropriée aux plus grandes fréquences. Ceci

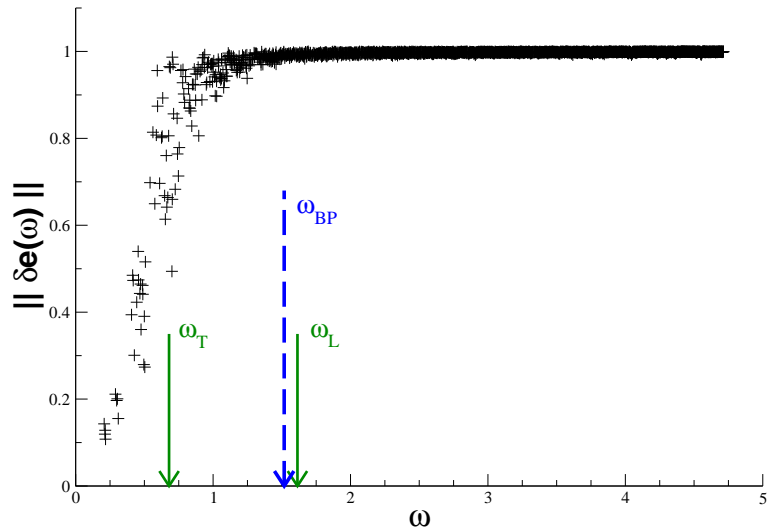
FIG. 3.22 – Amplitudes de projection des vecteurs propres empiriques $p = 3, 43, 600$ sur les ondes planes théoriques indexées par $q \equiv p_{th}$. Les amplitudes sont tracées en fonction de $(p_{th} - p)$ afin de mettre en évidence la contribution de l'onde plane théorique de même mode à l'amplitude de projection. Nous voyons un élargissement de l'amplitude de projection quand l'index du vecteur propre numérique augmente.



explique la diminution de la hauteur du pic qui représente, nous le rappelons, la contribution principale de l'onde plane de même index que le vecteur propre empirique. Cet effet d'élargissement suggère un processus de diffusion des ondes élastiques, justifiant le terme "polluer" utilisé plus haut.

Aussi, afin d'éclaircir cela, nous avons effectué une étude détaillée de l'évolution du vecteur bruité $\delta e(p)$. Pour cela, nous avons tracé l'évolution sur la Fig. 3.23 de la norme de ce vecteur $\|\delta e(p)\| \equiv \sqrt{\sum_{q \notin \mathcal{D}_p} A_p(q)^2}$ en fonction de la pulsation propre $\omega(p)$ associée au mode p .

FIG. 3.23 – Variation de la norme du vecteur propre bruité défini par l'Éq. (3.53) en fonction de la pulsation propre $\omega(p)$ associée au mode p . Nous avons placé les pulsations associées à la longueur ξ_{2D} pour les deux types d'ondes à 2D ainsi que la pulsation ω_{BP} (cf. Fig. 3.20). Nous voyons apparaître l'effet de saturation du bruit aux environs de la pulsation ω_T suggérant l'absence de description en ondes planes propagatives des modes à partir du pic Boson.



Sur cette figure, nous voyons très clairement que le bruit sature à partir de la pulsation $\omega_T \equiv 2\pi C_T / \xi_{2D}$, le vecteur propre empirique et le bruit dans ce vecteur propre calculé par l'Éq. (3.53) étant dès lors identiques. Ceci suggère l'absence de description en terme d'ondes

planes propagatives des modes au voisinages et au-delà du pic Boson, en accord avec [177, 179, 7, 213, 214, 222].

Dans le but d'étudier la possible existence d'un processus de diffusion comme suggéré par l'élargissement de l'amplitude de projection $A_p(q)$ sur la Fig. 3.22, nous avons calculé le rapport sans dimensions $\|\delta\mathbf{e}(p)\| / \|\mathbf{e}(p)\|$ et tracé celui-ci sur la Fig. 3.24 en fonction de la longueur d'onde réduite $\Lambda(p) \equiv \lambda_{theo}(p)/\xi_{2D}^{L,T}$. Cette longueur d'onde réduite permet de nous affranchir du type d'onde longitudinale ou transverse. Sur cette figure, nous avons aussi placé la longueur d'onde réduite associée au pic Boson $\Lambda^{L,T}(p_{BP}) \equiv \lambda^{L,T}(p_{BP})/\xi_{2D}^{L,T}$, où la longueur d'onde est définie comme $\lambda^{L,T}(p_{BP}) = 2\pi C_{L,T}/\omega_{BP}$ et ω_{BP} a été déterminé en insert de la Fig. 3.16. Sur la Fig. 3.24, nous avons pu mettre en oeuvre deux ajustements dans le domaine des basses fréquences : un de type diffusion Rayleigh en $\Lambda^{-2}(p)$ et l'autre de type loi exponentielle $\sim \exp(-\Lambda(p))$.

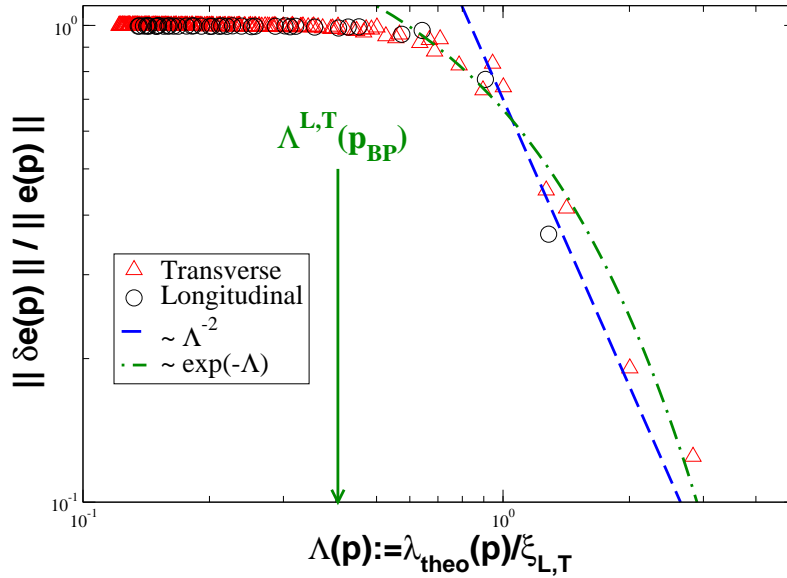


FIG. 3.24 – Variation de l'amplitude relative du bruit dans les vecteurs propres en fonction de la longueur d'onde réduite $\Lambda(p) \equiv \lambda_{theo}(p)/\xi_{2D}^{L,T}$ du mode p à 2D. Nous avons inclus la longueur d'onde réduite associée au pic Boson $\Lambda^{L,T}(p_{BP}) = (2\pi C_{L,T})/(\omega_{BP}\xi_{2D}^{L,T})$, où ω_{BP} a été mesuré dans l'insert de la Fig. 3.16. La ligne en pointillés longs représente le régime de diffusion Rayleigh, tandis que la ligne en pointillés longs alternés représente une loi de décroissance exponentielle avec une longueur caractéristique dépendant de l'onde transverse ou longitudinale. Nous identifions trois régimes. Le premier pour $\Lambda(p) \geq 1$ où un processus de diffusion Rayleigh des ondes planes sur un désordre faible semble dominer. Le deuxième pour $\Lambda^{L,T}(p_{BP}) \lesssim \Lambda(p) \lesssim 1$ où cette fois-ci le régime de décroissance exponentielle apparaît comme étant plausible. Enfin, le dernier régime pour $\Lambda(p) < \Lambda^{L,T}(p_{BP})$ où le bruit est du même ordre que le vecteur propre. Dans ce dernier régime, nous concluons que les ondes planes sont fortement diffractées par les inhomogénéités dans les vecteurs propres.

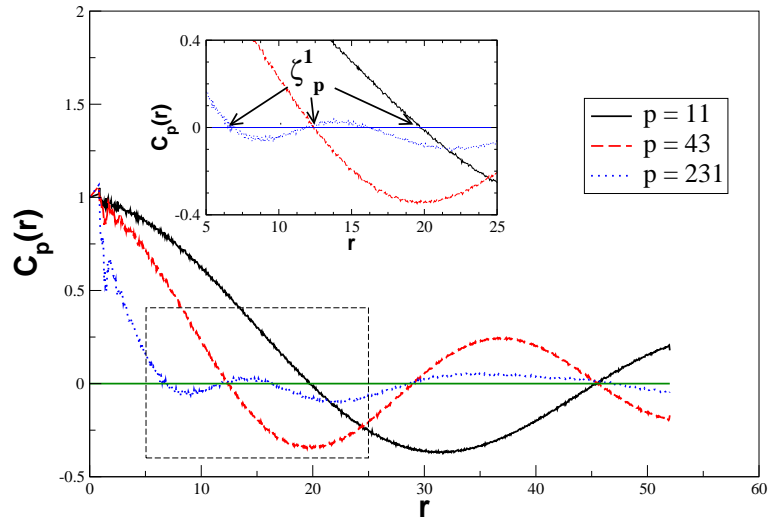
Il est difficile de faire une différence entre les deux types d'ajustement proposés sur la

Fig. 3.24 (Rayleigh ou exponentiel). Néanmoins, nous remarquons que dans la limite des grandes longueurs d'ondes $\Lambda(p) \geq 1$, le régime de diffusion Rayleigh semble dominer. Un tel régime est tout à fait plausible dans la mesure où il représente un processus de diffraction par un désordre faible. Notons, et nous allons le voir, qu'il existe un régime de diffraction des ondes planes, ce qui implique la présence d'inhomogénéités dans les vecteurs propres dans ce domaine de longueurs d'ondes, inhomogénéités apparaissant notamment sur la Fig. 3.21 (b). Ainsi, dans ce domaine de longueur d'ondes, les ondes planes existent et sont faiblement diffractées par ces inhomogénéités dans les vecteurs propres, quant à la possible corrélation entre ces inhomogénéités et les hétérogénéités élastiques, la question sera abordée plus loin. D'autre part, dans le régime intermédiaire $\Lambda^{L,T}(p_{BP}) \lesssim \Lambda(p) \lesssim 1$, cette fois-ci, le régime exponentiel domine avec une longueur de décroissance caractéristique dépendant du type d'onde considérée. Finalement dans le dernier régime $\Lambda(p) < \Lambda^{L,T}(p_{BP})$ le bruit est du même ordre de grandeur que le vecteur propre lui-même, si bien que dans ce régime, nous concluons que les ondes planes sont fortement diffractées par les inhomogénéités dans les vecteurs propres. Aussi, afin d'éclaircir la région proche et au-delà du pic Boson, il nous faut caractériser la structure même du bruit dans les vecteurs propres. À cet effet, nous nous donnons une fonction de corrélation identique à celle utilisée pour l'étude du champ non-affine, fonction que nous définissons comme :

$$C_p(r) \equiv \langle \delta \mathbf{e}(p, r) \mid \delta \mathbf{e}(p, 0) \rangle \quad (3.54)$$

où p est le numéro du mode propre de vibration et r une distance. Nous avons représenté une telle fonction calculée à partir de l'Éq. (3.54) sur la Fig. 3.25, fonction obtenue comme dans toute cette étude à partir des 2000 premiers vecteurs propres à 2D pour des systèmes contenant $N = 10000$ particules.

FIG. 3.25 – Fonctions de corrélations $C_p(r)$ calculées par à partir de l'Éq. (3.54) pour différents modes p . Nous remarquons la décroissance identique à celle apparaissant sur la Fig. 3.6 pour l'étude du champ non-affine, décroissance liée à la présence de tourbillons dans les vecteurs propres. En pointillé, la zone agrandie en insert. **Insert** : définition de la quantité ζ_p^1 comme étant le premier zéro de la fonction $C_p(r)$, i.e. taille des tourbillons.



Sur cette figure, nous avons représenté $C_p(r)$ pour les modes $p = 11$ (longueur d'onde grande devant ξ_{2D}), $p = 43$ auquel est associé la pulsation ω_T , et enfin le mode $p = 231$ auquel est associé la pulsation ω_{BP} . Comme pour l'étude du champ non-affine (cf. Fig. 3.6), les fonctions

$C_p(r)$ exhibent une décorrélation pour une longueur que nous définissons comme ζ_p^1 . À cette longueur, suivant le raisonnement présenté dans le cas de l'étude du champ non-affine, est associée une taille caractéristique de structures rotationnelles présentes dans le bruit des vecteurs propres, et à priori visibles notamment sur la Fig. 3.21. Notons qu'à priori, la taille caractéristique des hétérogénéités élastiques à 2D apparaissant dans l'étude du champ non-affine n'est pas encore reliée à la taille ζ_p^1 , tout du moins si ce n'est la structure tourbillonnaire des excitations qu'elles décrivent. En revanche, la question se pose d'une possible influence de la taille des hétérogénéités élastiques sur la propagation des ondes élastiques dans nos matériaux. Aussi remarquons-nous, sur la Fig. 3.25, que la longueur ζ_p^1 décroît avec le mode p . Il est dès lors intéressant de "suivre" l'évolution de cette longueur ζ_p^1 en fonction de la longueur d'onde associée aux vecteurs propres $\mathbf{e}(p)$.

Une telle étude a été réalisée et est présentée sur la Fig. 3.26. Sur cette figure, les longueurs ζ_p^1 sont moyennées sur l'ensemble des dégénérescences associées à une longueur d'onde théorique $\lambda_{theo}(p)$, i.e. sur un ensemble de 4 ou 8 éléments. Comme sur la Fig. 3.24, nous avons utilisé en abscisse une longueur d'onde réduite indépendante du type d'onde (transverse ou longitudinale) en remettant à l'échelle les modes transverses par ξ_{2D}^T et les modes longitudinaux par ξ_{2D}^L (cf. Fig. 3.14). Ainsi, dans cette échelle, nous pouvons déterminer la longueur d'onde réduite associée au pic Boson, définie comme $\Lambda^{L,T}(p_{BP}) \equiv \left(\frac{2\pi C_{L,T}}{\omega_{BP}} \right) \cdot \frac{1}{\xi_{2D}^{L,T}}$, où la pulsation ω_{BP} a été mesurée en insert de la Fig. 3.16. Notons alors, dans ce jeu de coordonnées, que $\Lambda^T(p_{BP}) = \Lambda^L(p_{BP})$.

Sur la Fig. 3.26, nous remarquons alors trois régimes distincts. Tout d'abord, aux grandes longueurs d'ondes $\Lambda(p) \gg 1$, il existe un régime pour lequel ζ_p^1 est indépendant de la longueur d'onde $\Lambda(p)$. Dans ce régime, ζ_p^1 est du même ordre de grandeur que la taille des hétérogénéités élastiques à 2D, ce qui justifie le régime de diffusion Rayleigh déduit de la Fig. 3.24, pour lequel les ondes planes sont faiblement diffractées par les inhomogénéités dans les vecteurs propres, i.e. correspondant à la taille des hétérogénéités élastiques. Le deuxième régime apparaissant sur cette figure se situe dans la région $\Lambda^{L,T}(p_{BP}) \lesssim \Lambda(p) \lesssim 1$ et fait apparaître une dépendance linéaire de ζ_p^1 avec $\Lambda(p)$ pour les deux types d'ondes transverses et longitudinales. Nous remarquons alors qu'en $\Lambda(p) = 1$, la longueur de corrélation ζ_p^1 subit une transition non-dépendante/dépendante du mode p , et à partir de cette valeur $\Lambda(p) = 1$, la longueur de corrélation des inhomogénéités dans les vecteurs propres varie comme la longueur d'onde des excitations propres. Ce régime n'est pas sans rappeler le régime de Ioffe-Regel [213, 214, 222] pour lequel le libre parcours moyen des phonons devient du même ordre que la longueur d'onde des excitations. Néanmoins, une telle comparaison reste encore spéculative à ce stade, car elle nécessiterait de relier les ζ_p^1 aux libres parcours moyen $l(\omega)$ des phonons. Immédiatement après la longueur d'onde réduite associée au pic Boson $\Lambda^{L,T}(p_{BP})$, apparaît un autre régime pour lequel $\zeta_p^1 \propto \Lambda^2(p)$. Il est alors concevable de penser que le pic Boson se situe dans la zone de *crossover* entre un régime propagatif de faible diffraction et un régime pour lequel les ondes élastiques sont fortement affectées par le désordre.

Au cours de cette étude sur les vecteurs propres de vibrations dans nos matériaux 2D de

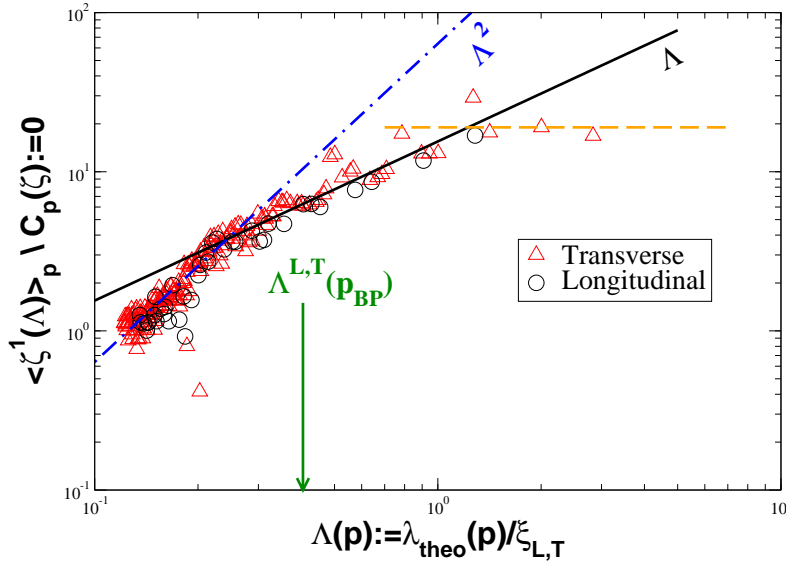


FIG. 3.26 – Évolution du premier zéro ζ_p^1 de la fonction de corrélation du bruit dans les vecteurs propres $C_p(r)$ (cf. Éq. (3.54)) en fonction de la longueur d'onde réduite $\Lambda(p) \equiv \lambda_{theo}(p) / \xi_{2D}^{L,T}$. Une telle remise à l'échelle permet de s'affranchir du type d'onde (longitudinale ou transverse). La moyenne $\langle \cdot \rangle_p$ est effectuée sur l'ensemble de 4 ou 8 dégénérescences associées à une longueur d'onde $\lambda_{theo}(p)$. Nous distinguons trois régimes. Aux grandes longueurs d'ondes, nous constatons tout d'abord qu'il existe un régime pour lequel ζ_p^1 est indépendant de $\Lambda(p)$. Viens ensuite un régime de $\Lambda(p) \approx 1$ à $\Lambda(p) \approx \Lambda^{L,T}(p_{BP})$ pour lequel $\zeta_p^1 \propto \Lambda(p)$. Notons que dans notre jeu de coordonnées, $\Lambda^T(p_{BP}) = \Lambda^L(p_{BP})$. Enfin, un dernier régime pour $\Lambda(p) < \Lambda^{L,T}(p_{BP})$ apparaît, régime où $\zeta_p^1 \propto \Lambda(p)^2$. Nous remarquons là aussi que le pic Boson se situe au *crossover* entre un régime propagatif des ondes planes, et un régime où ces ondes planes sont fortement diffractées par les hétérogénéités élastiques.

taille $L = 104\sigma \gg \xi_{2D}$, nous avons donc montré que ceux-ci présentaient un comportement comparable à celui des valeurs propres étudiées dans la section précédente. En effet, nous avons montré que dans le régime pour lequel la longueur d'onde des vecteurs propres est plus grande que la taille des hétérogénéités élastiques ξ_{2D} , il existait un bruit corrélé sur une distance de l'ordre de ces hétérogénéités et indépendant de la longueur d'onde du mode. Nous avons alors montré que ces hétérogénéités sont responsables d'un processus de diffusion Rayleigh des ondes planes. Dans ce régime, l'approche continue de la théorie de l'élasticité reste encore valable, les vecteurs propres pouvant encore se développer en termes d'ondes planes propagatives, sauf à petite échelle, typiquement en-dessous d'une taille ζ_p^1 . Néanmoins, nous avons pu rendre compte de la limite d'applicabilité d'un tel traitement continu lorsque la longueur d'onde des ondes planes tend vers la taille caractéristique des hétérogénéités élastiques ξ_{2D} . Dans ce régime intermédiaire, le bruit dans les vecteurs propres (défini comme le champ résiduel entre le vecteur propre obtenu par diagonalisation de la matrice dynamique et le développement en ondes planes pour le même index de mode prédit par la théorie continue de l'élasticité) devient de l'ordre du vecteur propre lui-même suggérant l'inapplicabilité du traitement du continuum élastique. À ce

régime est associé une transition entre un régime de diffraction faible et un régime de diffraction forte, régime où la longueur de corrélation des inhomogénéités dans les vecteurs propres devient du même ordre que l'excitation propre. La position de ce *crossover* est alors donnée par celle du pic Boson. À des longueurs d'ondes plus petites que celle associée au pic Boson, les ondes planes sont alors fortement affectées par le désordre.

Le mécanisme mis en jeu dans le couplage de la longueur d'onde des ondes planes dans le régime de pic Boson et au-delà, avec la longueur de corrélation des inhomogénéités dans les vecteurs propres (et notamment la transition de dépendance de cette longueur avec le mode) reste encore mal compris. D'où l'intérêt que nous portons à la possible interaction entre des modes non-propagatifs (modes mous, *hybridization*,...) et ces ondes planes, comme suggéré dans [226, 78, 177, 179], pour l'explication d'un tel mécanisme.

3.4 Champ Non-Affine dans la Silice

Les résultats obtenus dans les deux précédentes Sections 3.2 et 3.3 quant à l'importance et le rôle du champ non-affine notamment sur les propriétés élastiques et vibrationnelles, posent naturellement la question, d'une part de son existence et d'autre part de son influence, dans des matériaux vitreux réalistes. Si l'on peut s'attendre, comme le relèvent DiDonna et Lubensky [102], à ce qu'un tel champ non-affine existe dans des matériaux cristallins ou polycristallins à structure de maille complexe, ou tout simplement avec plus d'un atome par maille, son existence dans des verres réalistes comme la silice n'a jamais été observée, du moins à notre connaissance.

Dans cette section, nous nous proposons d'appliquer la méthodologie développée dans la Section 3.2 pour l'étude du champ non-affine dans des verres modèles de type Lennard-Jones, à un verre de silice. Les propriétés statiques d'un tel verre ont été présentées dans le Chap. 2 Section 2.3. Dans ce qui suit, seuls les verres de grandes tailles contenant $N = 8016$ et $N = 24048$ ions, sous une densité de $\rho = 2.37\text{g/cm}^3$ vont être utilisés.

3.4.1 Protocole numérique et propriétés élastiques

Le protocole numérique utilisé pour cette étude du champ non-affine dans la silice amorphe est identique à celui décrit p. 53, c'est-à-dire que nous faisons subir aux verres modèles de silice une déformation d'élongation uniaxiale, permettant d'avoir accès tout d'abord aux coefficients élastiques de nos matériaux, ainsi qu'au bruit dans les champs de déplacements générés par une telle déformation. Le choix de l'intensité de la déformation ϵ_{xx} appliquée, est justifié sur la Fig. 3.27. Sur cette figure, nous avons tracé la variation des coefficients élastiques de Lamé (λ, μ) en fonction de la déformation ϵ_{xx} imposée. Les valeurs des coefficients ont été moyennées sur un ensemble de trois configurations contenant $N = 24048$ particules à $T = 0$ K, sous une pression hydrostatique moyenne de 0.4 GPa. Notons que pour tous les taux de déformation mesurés, nous avons vérifié que la réponse du système, mesurée en terme de champ de déplacement $\underline{u}(\underline{r})$, réside dans le régime de réponse élastique, ce, par la donnée du taux de participation du bruit dans ce champ de vecteurs, i.e. champ non-affine $\delta u(\underline{r})$, nous y reviendrons. Ainsi, pour tout ϵ_{xx} le taux de participation Pr donné par l'Éq. (3.38), est compris entre 20% et 40%. D'autre part, notons aussi que les valeurs des coefficients élastiques sont identiques pour les

échantillons de $N = 8016$ particules.

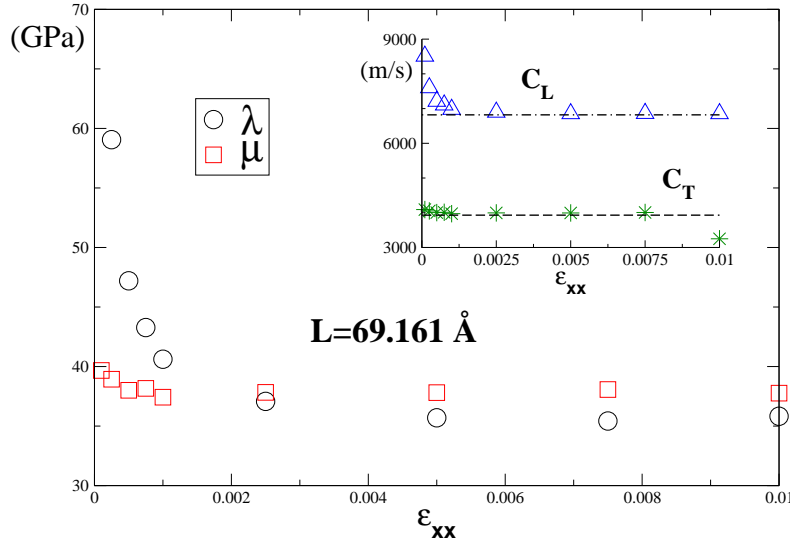


FIG. 3.27 – Variation des coefficients de Lamé (λ, μ) et, en insert, des vitesses du son des ondes transverses (C_T) et longitudinales (C_L) dans la silice, en fonction du taux d'élongation uniaxiale ϵ_{xx} . Ces diverses quantités ont été mesurées sur un ensemble de trois configurations contenant $N = 24048$ ions à $T = 0$ K, sous une pression hydrostatique moyenne de 0.4 GPa.

Nous remarquons sur la Fig. 3.27, une forte dépendance du coefficient de Lamé λ avec la déformation imposée, le module de cisaillement μ ne variant que peu avec la déformation. Par conséquent, le module de compressibilité $B = \lambda + 2\mu/d$, où d est la dimension, varie fortement lui-aussi avec ϵ_{xx} . Nous constatons qu'à partir d'un taux de déformation $\epsilon_{xx} = 10^{-3}$, la dépendance de λ et B avec ϵ_{xx} semble disparaître. Dans toute la suite de cette étude, nous nous placerons donc à un taux de déformation $\epsilon_{xx} = 5 \cdot 10^{-3}$. Notons, là-aussi, qu'il en est de même pour les systèmes contenant $N = 8016$ particules (non montré).

En insert de la Fig. 3.27, nous avons tracé la variation des vitesses des ondes transverses $C_T = \sqrt{\mu/\rho}$ et longitudinales $C_L = \sqrt{(\lambda + 2\mu)/\rho}$ en fonction du taux de déformation ϵ_{xx} . Pour la valeur de ϵ_{xx} à laquelle nous nous plaçons ($5 \cdot 10^{-3}$), celles-ci sont évaluées à $C_T \approx 3930$ m/s et $C_L \approx 6820$ m/s. Afin de comparer ces valeurs avec celles issues de travaux numériques et expérimentaux, il nous faut noter que le protocole numérique utilisé dans notre étude est équivalent à un protocole de décompression comme utilisé par Pilla *et al.* [68] numériquement et par Zha *et al.* [76] expérimentalement. D'autre part, rappelons que la densité à laquelle nous nous plaçons est, à pression équivalente dans [68, 76], supérieure à la densité $\rho = 2.2 \text{ g/cm}^3$. Ainsi, les vitesses $C_{L,T}$ que nous mesurons doivent être multipliées par un facteur $(2.37/2.2)^{1/2}$, conduisant à $C_T \approx 4079$ m/s et $C_L \approx 7078.6$ m/s, valeurs proches de celles observées par Pilla *et al.* [68] numériquement ($C_T \sim 4100$ m/s et $C_L \sim 7000$ m/s), et par Zha *et al.* [76] expérimentalement (quasiment identiques aux valeurs précédentes).

Dès lors, nous procédons comme dans le cas des verres de Lennard-Jones dans la Section 3.2, c'est-à-dire que nous mesurons le bruit dans les champs de déplacements générés par l'application de la déformation d'élongation. Ce bruit est alors défini comme le champ résiduel existant,

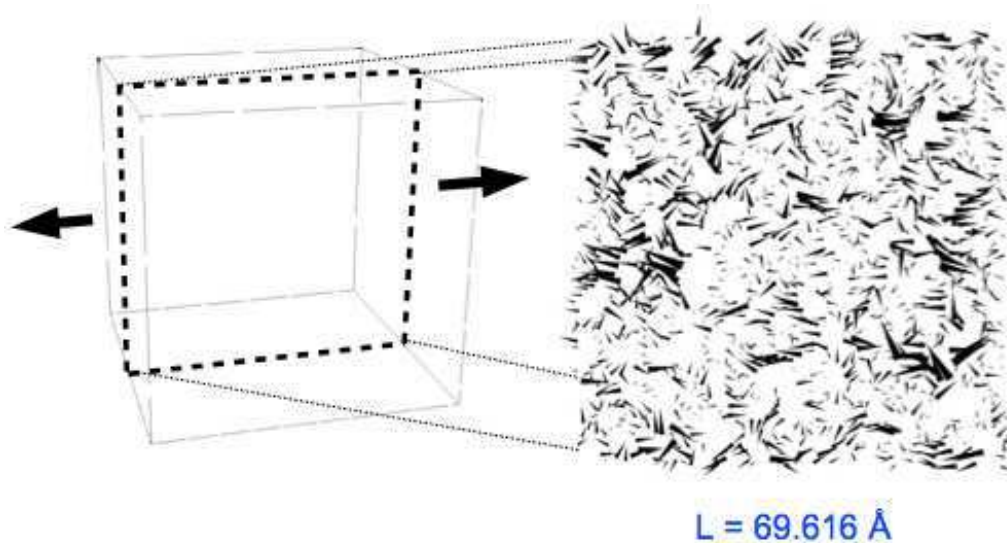


FIG. 3.28 – Partie non-affine du champ de déplacement linéaire réversible $\underline{u}(\underline{r})$ pour une élongation uniaxiale macroscopique (figure de gauche) d'amplitude $\epsilon_{xx} = 5.10^{-3}$, dans un verre de silice contenant $N = 24048$ particules ($L = 69.616 \text{ \AA}$). Le champ non-affine est projeté sur le plan (x, z) qui contient la déformation imposée (figure de droite). La longueur des flèches est proportionnelle à l'intensité des déplacements.

lorsque l'on retire au champ de déplacement réel des atomes la prédiction affine de ce champ de déplacement, i.e. le champ théorique si les atomes se déplaçaient de manière *affine* avec l'élongation. Un tel bruit est représenté sur la Fig. 3.28. Sur cette figure, une élongation d'amplitude $\epsilon_{xx} = 5.10^{-3}$ est appliquée à un verre de silice contenant $N = 24048$ particules ($L = 69.616 \text{ \AA}$). La partie non-affine du champ de déplacement réel linéaire réversible est alors mesurée, et représentée sur cette Fig. 3.28 en projection sur le plan (x, z) contenant la déformation. Les champs non-affines de toutes les particules dont la coordonnée y est comprise entre $y = \pm 2$ contribuent à cette projection. Comme dans le cas des verres de Lennard-Jones (cf. Fig. 3.3 p. 57), le champ non-affine apparaissant dans ce verre de silice met en évidence la présence de structures rotationnelles, que nous allons caractériser maintenant.

3.4.2 Caractérisation du champ non-affine

De même que dans l'étude de caractérisation du champ non-affine dans les verres de Lennard-Jones, dans ce qui suit, nous nous concentrerons uniquement sur le régime de réponse linéaire élastique. D'autre part, les champs de déplacement non-affine $\underline{\delta u}(\underline{r})$ seront normalisés par leur second moment $\underline{\delta u}_i \mapsto \underline{\delta u}_i / \langle \delta u_i^2 \rangle^{1/2}$, ce qui conduit, dans ce régime, à ce que ces champs ne dépendent pas de la déformation appliquée.

Afin de caractériser les structures tourbillonnaires apparaissant sur la Fig. 3.28, nous avons utilisé le formalisme développé par la donnée des fluctuations du champ non-affine $S(k) \equiv \frac{1}{N} \langle \| \underline{\delta U}(\mathbf{k}) \|^2 \rangle$, où $\underline{\delta U}(\mathbf{k})$ est la transformée de Fourier du champ non-affine $\underline{\delta u}(\underline{r})$ (3.41).

Dans ce formalisme, que nous avons auparavant appliqué aux verres de Lennard-Jones, nous décomposons les fluctuations $S(k)$ en une contribution longitudinale $S_L(k)$ et transverse $S_T(k)$, dont les expressions sont données par (3.47) et (3.48).

Nous avons tracé sur la Fig. 3.29, les quantités $k^2 S_T(k)$ et $k^2 S_L(k)$, en fonction de la longueur d'onde $\lambda = 2\pi / \|\mathbf{k}\|$, où les vecteurs d'ondes \mathbf{k} sont commensurables avec la taille de la cellule de simulation. La moyenne $\langle \cdot \rangle$ est effectuée sur les dégénérescences associées à chaque longueur d'onde λ (cf. Éq. 3.11), ainsi que sur un ensemble de trois configurations par taille. Nous remarquons tout d'abord sur la Fig. 3.29, que la contribution transverse du champ non-affine domine, pour toutes les longueurs d'ondes que nous avons calculées, la contribution longitudinale de ce champ. D'autre part, nous constatons une hiérarchie de découplages des contributions transverses et longitudinales, dépendant de la structure du verre de silice, structure que nous avons représentée par des flèches associées aux positions des n premières couches de voisins $r_{\{\alpha,\beta\}}^{(n)}$, avec $n \in [1, 4]$ et $\alpha, \beta \in \{Si, O\}$ (quantités obtenues à partir de la Fig. 2.12 p. 37). Il apparaît alors, que le découplage devient de l'ordre d'un facteur 10, lorsque la longueur d'onde est au moins plus grande que $r_{\alpha-\alpha}^{(4-5)} \approx 10 - 13 \text{ \AA}$, avec $\alpha \in \{Si, O\}$.

De même, au-delà de $\lambda \approx 20 \text{ \AA}$, les contributions longitudinale et transverse du champ non-affine deviennent indépendantes de la structure amorphe de la silice. Nous notons alors que pour $\lambda > \xi \approx 20 \text{ \AA}$, la statistique se détériore.

Cette longueur $\xi \approx 20 \text{ \AA}$, peut être appréhendée par une méthode de *coarse-graining* du champ non-affine, identique à celle décrite par les expressions (3.39) et (3.40), expressions dérivées lors de l'étude des corrélations du champ non-affine à 3D pour des verres de Lennard-Jones. Rappelons que cette méthode consiste à distribuer un champ de vecteur dans des éléments de volume de taille b , définissant ainsi un champ *coarse-grainé*, nommé $\overline{\delta U_j}(b)$ (3.39). Les corrélations entre composantes de ce champ sont alors étudiées par la donnée d'une fonction de corrélation $B(b)$ (3.40), en faisant varier la taille des éléments de volume b .

Nous avons tracé une telle fonction pour l'étude du champ non-affine dans la silice amorphe à $T = 0 \text{ K}$, sur la Fig. 3.30. Sur cette figure, le champ non-affine mesuré dans ses systèmes de tailles $L = 48.2296 \text{ \AA}$ et $L = 69.616 \text{ \AA}$ fait apparaître des corrélations à des distances grandes devant l'unité tétraédrique SiO_4 . Les fonctions $B(b)$ représentées sur la Fig. 3.30 sont moyennées sur un ensemble de trois configurations par taille, et semblent décroître exponentiellement avec la longueur sans dimension b/L .

Cette décroissance de la fonction de corrélation $B(b)$ du champ non-affine dans la silice amorphe à $T = 0 \text{ K}$ fait alors apparaître une longueur caractéristique $\xi \approx 20 \text{ \AA}$. Ainsi, il nous est possible d'estimer la fréquence associée à cette longueur, par l'utilisation des vitesses du son dans nos matériaux, fréquence donnée par $v = C_{eff}/\xi$, où $C_{eff} = (2C_T^{-3} + C_L^{-3})^{-1/3}$. Nous obtenons alors une fréquence $v \approx 1.4 \text{ THz}$, soit un peu plus élevée que la fréquence associée au pic Boson $v_{BP} \approx 1 \text{ THz}$ dans la silice [151, 152, 189]. Notons qu'en toute rigueur, pour que ces fréquences soient comparables, il nous faudrait effectuer toutes les mesures discutées jusqu'à maintenant en compression. En effet, rappelons que d'après [68, 76], les vitesses du son en décompression sont plus grandes que celles en compression, ces dernières faisant état de référence pour la silice. De tels calculs sont en cours. Néanmoins, si nous estimons cette longueur ξ inchangée lors d'un protocole de compression, il est possible d'estimer les vitesses

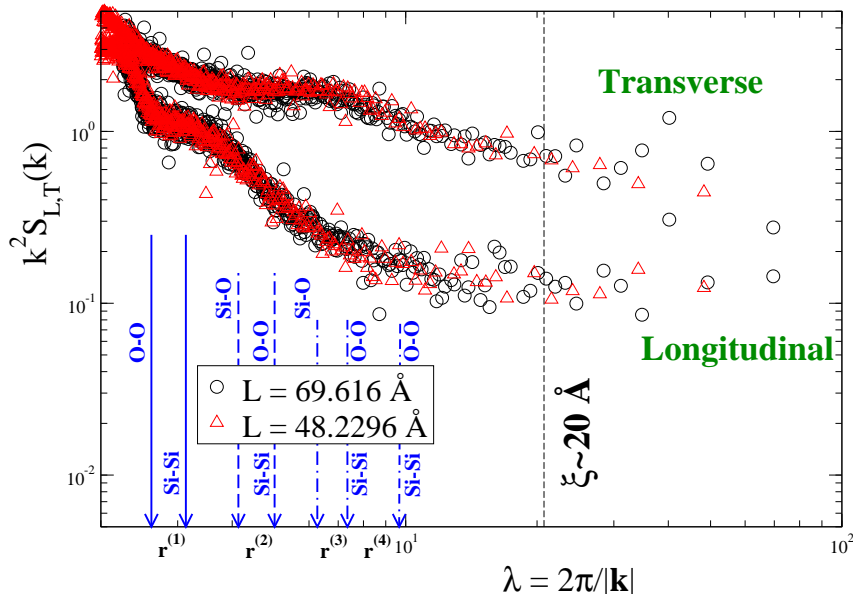
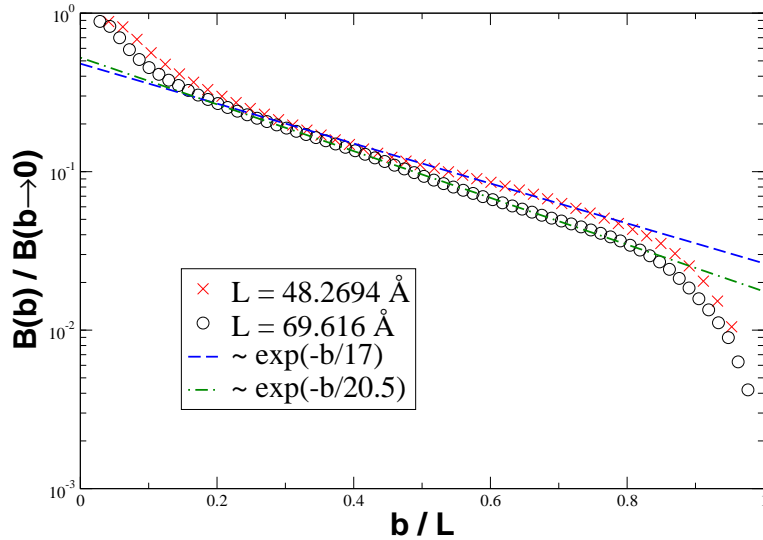


FIG. 3.29 – Carré de l’amplitude de Fourier des parties longitudinale $S_L(k)$ et transverse $S_T(k)$ du champ non-affine dans la silice à $T = 0$ K en fonction de la longueur d’onde λ . Deux tailles de système ont été considérées, $L = 48.2296$ Å, soit $N = 8016$ particules, et $L = 69.616$ Å correspondant à $N = 24048$ particules, les données étant moyennées sur un ensemble de trois configurations par taille. Nous constatons tout d’abord que la contribution transverse du champ non-affine domine la contribution longitudinale pour tout λ . D’autre part, il apparaît une hiérarchie des découplages entre contributions longitudinale et transverse du champ non-affine qui dépend de la structure de la silice amorphe, structure représentée par les positions des flèches associées aux n premières couches de voisins pour chaque entité (Si, O). Nous remarquons que pour des longueurs d’onde λ au moins plus grandes que $r_{\alpha-\alpha}^{(4-5)} \approx 10 - 13$ Å, où $\alpha \in \{Si, O\}$, la contribution transverse devient près de 10 fois supérieure à celle longitudinale, ces deux quantités se stabilisant et devenant indépendantes de la structure amorphe pour $\lambda \approx 20$ Å.

des ondes transverses et longitudinales d’après les travaux de Horbach *et al.* [159] effectués sur des verres de silice de même densité que ceux présentés ici. Ces auteurs mesurent alors des vitesses $C_T \approx 3772$ m/s et $C_L \approx 5936$ m/s, conduisant à $v \approx 1.38$ THz. Finalement, si nous tenons compte de la densité plus élevée par rapport à celle expérimentale à pression équivalente, la fréquence associée à ξ dans nos systèmes est alors $v \approx 1.5$ THz, et à partir des vitesses obtenues par Horbach *et al.* [159], $v \approx 1.43$ THz.

Nous avons donc montré dans cette partie, que la réponse en élongation uniaxiale d’un verre modèle de silice faisait apparaître un bruit dans les champs de déplacements des atomes, i.e. champ non-affine. Nous avons montré que ce champ non-affine dans la silice était principalement de composante rotationnelle, exhibant des structures corrélées sur une distance de 20 Å. D’autre part, ce champ non-affine existe à toutes les échelles structurales de la silice amorphe, avec une augmentation, de sa composante rotationnelle à des distances supérieures à [4 – 5] tétraèdres SiO_4 . Finalement, nous avons montré que la fréquence v associée à cette longueur de de

FIG. 3.30 – Amplitude de la fonction de corrélation normalisée $B(b)$ (3.40) du champ non-affine dans un verre de silice à $T = 0$ K, en fonction de la longueur sans dimension b/L . Le champ est moyenné sur un élément de volume de taille b contenant N_b particules, et sur un ensemble de trois configurations par taille. Il apparaît une décroissance exponentielle des corrélations du champ non-affine dans les verres de silice, avec une longueur caractéristique $\xi \sim 20$ Å.



corrélation est proche de la fréquence associée au pic Boson, justifiant les résultats précédents concernant les verres de Lennard-Jones, et notamment le fait que le pic Boson se situe au bord du régime de vibration dominé par le champ non-affine.

3.5 Réponse à une sollicitation ponctuelle

Ces dernières années ont vu se développer un nombre important d'études théoriques [85, 132, 127, 120, 121, 122], expérimentales [119, 128, 129, 131, 125] et numériques [123, 124] pour déterminer la réponse d'un matériau granulaire soumis à une sollicitation ponctuelle. Ces différentes études ont été motivées par le désir de comprendre les propriétés statiques de ces matériaux, qui jouent un rôle de plus en plus important de part leurs implications technologiques. Outre l'aspect industriel, un double intérêt s'est porté vers l'enjeu théorique qu'ils constituent. En effet, il a été argumenté que ces agrégats formés sous l'action de la gravité (et identiquement d'autres solides tels que les colloïdes, mousses et émulsions) ne sont pas nécessairement décrits par les théories élastiques ou elastoplastiques classiques [85, 120, 121, 122, 123, 124]. Ainsi, le problème de la réponse à une sollicitation ponctuelle d'un tel type de matériau se place-t-il en tant que test de telle ou telle théorie, d'où l'intérêt qu'il suscite. Par exemple, dans [129], les auteurs ont montré que la distribution des contraintes proche du point d'application de la sollicitation ponctuelle dans du sable ordinaire est qualitativement en bon accord avec la prédiction théorique d'un continuum élastique isotrope. En revanche, il existe une légère différence dans la queue de cette distribution. De récents travaux [120, 121, 122] ont néanmoins montré la nécessité de revoir la théorie élastique pour ce type de systèmes composés typiquement d'un petit nombre de constituants. Toutefois, à l'heure actuelle, l'unanimité quant à une description capable de passer d'une mécanique microscopique vers une mécanique macroscopique en incluant un désordre mésoscopique, de la friction [130], une texture, ou encore de l'humidité entre grains n'existe toujours pas. La tâche n'est pas non plus simple en ce qui concerne la modélisation réaliste de ce type de matériaux, la phénoménologie des interactions étant encore mal

identifiée.

Ainsi, nous sommes-nous intéressés au problème de la réponse à une sollicitation ponctuelle sur un type de modèle considérablement simplifié qu'est le verre de Lennard-Jones. Il paraît en effet évident que les solides amorphes fournissent des systèmes témoins importants pour la compréhension de systèmes composés de vrais grains de sables, notamment de part le désordre qui les constitue. Ce type de verre, dans la limite athermique peut, d'autre part, capter la même physique que celle présente dans les matériaux granulaires pour lesquels les fluctuations thermiques sont négligeables par rapport à l'effet de la gravité. En outre, il est bien connu que les matériaux amorphes comme les verres métalliques, organiques ou minéraux possèdent des propriétés mécaniques très différentes de celles du cristal correspondant de même densité [22, 106, 108]. Ces matériaux amorphes sont caractérisés par une grande décroissance des modules d'Young E et de cisaillement μ (cf. p. 43), ainsi qu'une grande augmentation de la contrainte seuil à laquelle est associée une localisation de la déformation plastique (voir Chap. 5). Ces propriétés ont été interprétées en terme de réarrangements [104, 236, 59, 228] dus à la structure microscopique hétérogène, mais de tels réarrangements n'ont jamais été clairement identifiés. De même que dans les matériaux granulaires, le rôle des contraintes gelées est sujet à débats [84, 89] tout comme celui des hétérogénéités dans les constantes élastiques. Aussi, tout comme les matériaux granulaires, une méthode d'investigation consiste à développer des expériences de nano-indentation [259], soit, étudier la réponse de nos matériaux à une sollicitation ponctuelle.

Le protocole numérique que nous allons présenter maintenant, permet entre autres d'étudier à la fois, la distribution des contraintes dans nos matériaux, et les champs de déplacements générés par l'application de la sollicitation. Dans le régime de réponse linéaire, dans lequel nous allons nous placer, la réponse à une sollicitation ponctuelle est équivalente à "sonder" la fonction de Green (bruitée et dépendant de l'espace) de notre système. Ainsi, nous allons axer notre étude sur l'influence de cette partie bruitée de la fonction de Green sur les quantités moyennes comparées à la prédiction continue classique de l'élasticité pour ce type de problème.

3.5.1 Protocole numérique

Numériquement, le problème de la réponse à une sollicitation ponctuelle dans le régime linéaire (tout comme celui d'un déplacement imposé dans ce régime), peut être décrit à partir de la matrice dynamique de dimension $(dN) \times (dN)$ définie par l'Éq. (3.18) (p. 47). Ce problème relie la force \underline{F} et le déplacement \underline{U} tous deux de dimension (dN) , vecteurs contenant la force extérieure imposée par la sollicitation et les déplacements imposés (contraintes aux bords par exemple). Ces deux vecteurs sont alors reliés par la matrice dynamique \underline{M} et fournissent un jeu d'équations linéaires $\underline{F} = \underline{M} \cdot \underline{U}$ dont la résolution constitue un coût en N^3 . En principe, dans le cas de systèmes de petites tailles, cette résolution est possible. En revanche, compte tenu la taille des systèmes que nous manipulons, une telle résolution est à éviter. C'est pourquoi nous avons opté pour une résolution numérique de type gradient conjugué (HFTN) qui possède un coût d'ordre N , du moins dans l'hypothèse où la liste des voisins de chaque particule est inchangée au cours de l'indentation. En vérité, afin de s'assurer de la réversibilité de la transformation et de manière à minimiser le champ résiduel sur une transformation inverse, nous avons transformé cette hypothèse en contrainte, i.e. si au cours d'une simulation une seule particule change

de liste de voisins, la configuration indentée est rejetée. Cette technique nous permet d'assurer que le système se situe bien dans le régime élastique réversible. En revanche, la méthode de minimisation ne nous permettra pas d'explorer le régime non-linéaire que seul un solveur peut explorer. Nous vérifierons par la suite que la méthode directe par solveur et celle par minimisation fournissent un résultat identique dans le régime des faibles forces appliquées. Le choix de la méthode de résolution fait, décrivons maintenant le protocole numérique que nous allons utiliser.

À **2D**, nous avons utilisé les mêmes configurations que celles usitées dans les Sections 3.2 et 3.3, à savoir des configurations contenant $N = 10000$ particules dans une cellule de simulation de taille $L = 104\sigma \gg \xi_{2D}$ sous pression hydrostatique $P \approx 0.23$ à $T = 0$ (cf. Tab. 2.1, p. 19). D'autre part, nous avons sélectionné un ensemble de 26 **configurations initiales indépendantes** ayant toutes une configuration du désordre différente. Dans cet ensemble, les coefficients de Lamé moyens mesurés par les lois d'Hooke (cf. protocole p. 53) sont $\lambda \approx 39.5$ et $\mu \approx 11.7$, ce qui conduit à un coefficient de Poisson $\nu \approx 2/3$ (supérieur à $1/2$, ce qui est possible à 2D). À **3D**, en revanche, nous avons généré des configurations de géométrie différente de celles utilisées dans les dites sections. Toutes ces configurations ont subi un protocole de refroidissement "rapide" (comme décrit dans la Section 2.2.1 p. 15) et contiennent $N = 165000$ particules sous une densité $\rho = 0.98$, dans une cellule de simulation de taille $L_z \simeq 105\sigma \gg \xi_{3D}$ dans la direction z , et de taille $L_x = L_y \simeq 40\sigma \approx 2\xi_{3D}$ dans les directions latérales x et y . L'état de pression hydrostatique à $T = 0$ est $P \approx 0.4$, et les coefficients de Lamé moyennés sur un ensemble de 10 **configurations initiales indépendantes** (en utilisant le même protocole que ci-dessus à 2D) ont pour valeur $\lambda \approx 47.2$ et $\mu \approx 15.6$ conduisant à un coefficient de Poisson $\nu \approx 0.37$. Nous avons élaboré trois types de protocoles numériques pour l'application d'une sollicitation ponctuelle définis comme suit :

Protocole I : (*uniquement à 2D*) - Une force extérieure localisée d'amplitude f_s/n_0 est appliquée à n_0 particules contenues dans un disque de diamètre D . Le centre du disque coïncide avec le centre de la cellule de simulation dans notre système de coordonnées (x, y) . La force est orientée dans la direction $(0, 1\hat{y})$ où \hat{y} est le vecteur unitaire de notre repère orthonormé (x, y) . Pour imposer un équilibre mécanique, une force de direction opposée et de magnitude f_s/N est appliquée à toutes les particules.

Protocole II : (*utilisé à 2D et 3D*) - La force extérieure est appliquée de la même manière que pour le protocole I, mais cette fois-ci, l'équilibre mécanique est assuré en fixant les particules contenues dans un plan horizontal vérifiant à 2D $|y| > h$ avec $h \leq L/2$ (cf. Fig. 3.31). Le centre du cercle D d'application de la sollicitation est alors équidistant des deux murs formés par les particules fixées. À 3D, le centre de la sphère d'application de la force ponctuelle coïncide de la même manière avec le centre de la boîte de simulation dans le système de coordonnées (x, y, z) , et la force est orientée dans la direction $(0, 0, \hat{z})$ où \hat{z} est le vecteur unitaire du repère orthonormé (x, y, z) . Les particules fixes vérifient $|z| > h$ avec $h \leq L_z/2$. De même qu'à 2D, le centre de la sphère de diamètre D est équidistant des murs formés par les particules fixées.

Protocole III : (*uniquement à 2D*) - La force extérieure est là aussi appliquée de la même

manière que pour le protocole I. L'équilibre mécanique est assuré par des particules fixées comme pour le protocole II, mais cette fois-ci celles-ci sont définies comme celles dont la position est au-delà d'une couche topologique plus ou moins distante du point d'application de la sollicitation.

Dans tous ces protocoles, les moyennes des quantités d'intérêt sont prises sur un ensemble de positions des disques (sphères à 3D) d'application de la sollicitation. En effet, les positions des disques (sphères à 3D) seront tirées aléatoirement au sein d'une configuration et les particules ré-indexées de telle manière à ce que le centre du disque (sphères à 3D) coïncide toujours avec le centre du système de coordonnées de la configuration. Nous avons fixé une contrainte de non-recouvrement des positions de ces disques (sphères à 3D), ceux (celles)-ci devant être distants d'au moins un diamètre D . Ensuite, une moyenne supplémentaire sera effectuée sur le désordre, i.e. sur l'ensemble de configurations disponibles à 2D et 3D. Finalement, à 2D, les moyennes seront effectuées sur 420 événements, et à 3D, sur 200.

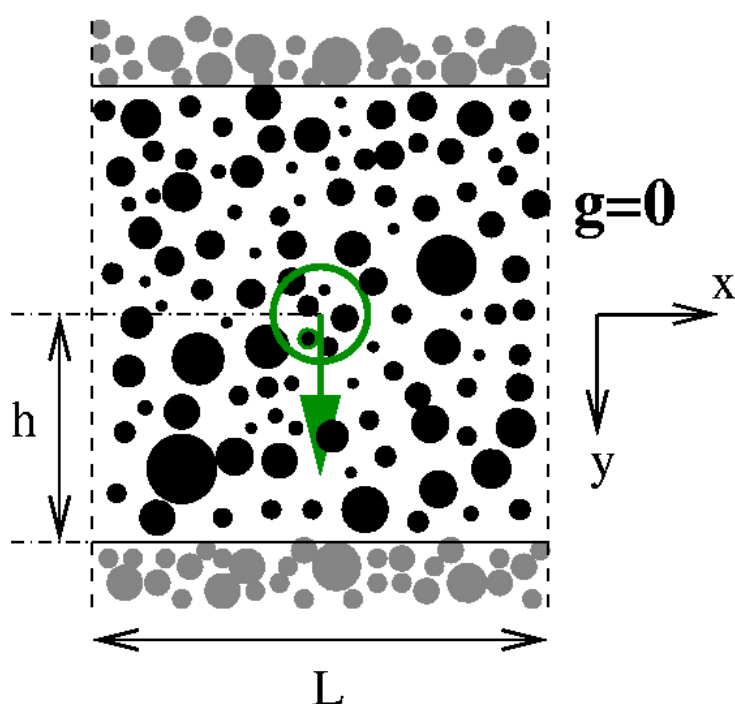


FIG. 3.31 – Schémas d'application de la sollicitation ponctuelle à 2D pour un verre de Lennard-Jones à $T = 0$ dans le protocole II pour lequel les bords sont fixés. Dans ce cas, la sollicitation f_s/n_0 est appliquée au centre de la cellule de simulation de taille L sur un nombre n_0 de particules contenues dans un disque de diamètre D . Le centre de ce disque est fixé comme coïncidant avec le centre de la cellule de simulation et nous utiliserons le paramètre h comme désignant la distance du centre de ce disque aux bords fixes. Notons que nous avons fixé la gravité comme étant nulle.

Tirant l'avantage du traitement numérique du problème de la réponse à une sollicitation ponctuelle de nos matériaux amorphes, nous pouvons avoir accès à la connaissance des contraintes locales et des déplacements atomiques. Aussi faut-il s'assurer que les contraintes mesurées sont réellement celles générées par l'application de la sollicitation. Notons en effet, qu'avant application de la sollicitation, l'état d'équilibre de nos matériaux amorphes est caractérisé par un état de contraintes gelées. Aussi, avant toute application de la sollicitation ponctuelle, nous nous assurerons que le matériau amorphe pré-indenté se situe dans un état d'équilibre stable par une minimisation HFTN. Celle-ci nous permet alors de mesurer l'état de contraintes gelées caractérisant cet équilibre, et nous donne accès à l'expression du tenseur des contraintes dans

l'état de référence $\sigma_{\alpha\beta}^{ref}$. Après application de la sollicitation et minimisation de l'état indenté nous mesurons alors les contraintes présentes dans le matériau $\sigma_{\alpha\beta}^{end}$. Les contraintes pertinentes générées par l'application de la sollicitation ponctuelle seront alors les contraintes incrémentales $\sigma_{\alpha\beta} \equiv \sigma_{\alpha\beta}^{end} - \sigma_{\alpha\beta}^{ref}$. Notons toutefois que numériquement, la connaissance du tenseur des contraintes au niveau local n'est pas une tâche aisée, et peut être effectuée de diverses manières. Nous avons opté pour une méthode par découpage de la cellule de simulation en boîtes de taille spécifiques. Notons qu'au niveau numérique, le tenseur des contraintes globale s'obtient par la formule de Kirkwood [120, 121, 122, 84], formule utilisée notamment dans la Section.3.2, pour l'obtention via les lois d'Hooke des coefficients élastiques (Éq. (3.30) et (3.32) dans la limite des petites déformations). Cette formule appliquée à un volume élémentaire constitué par le volume des boîtes de découpage suscitées devient :

$$\sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_b) = \frac{1}{V_b} \sum_{\langle i,j \rangle \in \mathcal{D}_{\mathbf{r}_b}} (\mathbf{r}_{ij})_{\alpha} (\mathbf{F}_{ij})_{\beta} \quad (3.55)$$

où V_b est le volume d'une boîte élémentaire, \mathbf{r}_b est la position de cette boîte dans le repère (x, y) à 2D et (x, y, z) à 3D, et la somme s'effectue sur toutes les paires de particules $\langle i, j \rangle$ vérifiant la contrainte :

$$\mathcal{D}_{\mathbf{r}_b} := \left\{ (i, j) \setminus \left(\left[\frac{\mathbf{r}_i + \mathbf{r}_j}{2} - \mathbf{r}_b \right]_{\alpha} < \left(\frac{\mathbf{L}_b}{2} \right)_{\alpha} \right) \right\} \quad (3.56)$$

avec $\mathbf{L}_b = (L_x, L_y)_b$ à 2D et $\mathbf{L}_b = (L_x, L_y, L_z)_b$ à 3D. Nous avons choisi les tailles de ces boîtes élémentaires \mathbf{L}_b à 2D comme (3, 5) et à 3D comme (3, 3, 5). Nous remarquons ainsi que la direction la plus grande de ces boîtes correspond à la direction d'application de la sollicitation ponctuelle, ceci afin de maximiser le nombre de liens $\langle i, j \rangle$ traversant les éléments de surface parallèle à la direction d'application de la sollicitation. Ceci est un choix qui permet d'augmenter la statistique des composantes transverses du tenseur des contraintes par rapport à la composante principale (dans le sens de la sollicitation), et a été motivé à la base pour rendre compte au mieux des possibles fluctuations spatiales de ces composantes. En fait, après d'autres tests où nous avons inverser la taille des boîtes à 2D, i.e. (5, 3), il s'avère que leur géométrie ne modifie guère le comportement des variations spatiales des composantes du tenseur $\sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_b)$.

Afin de "cartographier" le paysage en contrainte dans nos matériaux, chose nécessaire si l'on veut étudier le champ de contraintes par rapport à la prédiction théorique pour un continuum élastique, les boîtes élémentaires sur lesquelles le tenseur des contraintes (3.55) est calculé se déplacent dans toute la cellule de simulation par pas élémentaires de 1/2 à 2D et 1 à 3D, et ce dans toutes les directions. Notons ainsi que nous autorisons des recouvrements de boîtes voisines dont le but est là-aussi d'obtenir une meilleure statistique pour le calcul des variations spatiales des composantes du tenseur des contraintes (3.55). Dès lors, si numériquement il nous est possible maintenant de déterminer le champ de contrainte dans notre matériaux à 2D et 3D, il nous faut déterminer analytiquement la prédiction continue élastique afin de pouvoir établir les comparaisons que nous envisageons d'effectuer. Nous avons effectué ce calcul à 2D

uniquement (l'ayant omis à 3D pour des raisons que nous verrons plus loin)⁶, calcul qui nous a permis d'obtenir une expression du champ de contrainte pour la géométrie définie par le **protocole II uniquement**. Nous résumons dans ce qui suit les grandes étapes de ce calcul.

Prédictions théoriques à 2D pour un système à deux bords parallèles fixes

À l'équilibre, l'état de contrainte d'un matériau élastique à 2D doit satisfaire les équations d'équilibres des forces $\nabla_i \sigma_{ij} = F \delta(x) \delta(y)$ avec $i, j = x, y$ et F est la force ponctuelle appliquée en $(0, 0)$. En utilisant les Éq. (3.3) et (3.5) et la condition d'équilibre ci-dessus, les composantes du tenseur des contraintes à 2D doivent vérifier l'équation de Laplace $\Delta(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) = 0$ pour $(x, y) \neq (0, 0)$ et la relation de compatibilité $\partial_{xx} \sigma_{yy} + \nu \partial_{yy} \sigma_{yy} + \partial_{yy} \sigma_{xx} - \nu \partial_{xx} \sigma_{xx} = 2(1 + \nu) \partial_{xy} \sigma_{xy}$.

Dans notre problème, les conditions aux limites sont fixées par la contrainte que le champ de déplacement \mathbf{u} doit s'annuler en $|y| = h$. D'autre part, le système étant périodique et symétrique dans la direction latérale x , les solutions de ces deux équations doivent être elles aussi périodiques et symétriques (pair ou impaire) par rapport à x , ceci étant valable pour les champs de déplacement comme de contrainte.

La méthode que nous allons utiliser s'appuie sur celle développée dans [128] dans le cas d'un milieu élastique en couche soumis à une force localisée à sa surface. Ainsi, nous divisons notre milieu en deux parties : partie 1 au-dessus, et partie 2 en-dessous du point d'application de la sollicitation. La continuité du milieu élastique le long de cette ligne imaginaire se transpose sur le champ de déplacement comme $u_x^{(1)}(x, 0) = u_x^{(2)}(x, 0)$ et $u_y^{(1)}(x, 0) = u_y^{(2)}(x, 0)$. La sollicitation ponctuelle est alors prise en compte en imposant $\sigma_{yy}^{(1)}(x, 0) = \sigma_{yy}^{(2)}(x, 0) - p(x)$ où $p(x)$ pression extérieure verticale. Une contrainte additionnelle est imposée par la continuité de la contrainte de cisaillement $\sigma_{xy}^{(1)}(x, 0) = \sigma_{xy}^{(2)}(x, 0)$. Les composantes du tenseur des contraintes sont alors décomposées sur une base de fonctions harmoniques. En tenant compte de la symétrie $x \leftrightarrow -x$, nous cherchons alors des solutions pour les contraintes du type :

$$\begin{aligned} \sigma_{xx}^{(1,2)} + \sigma_{yy}^{(1,2)} &= B_1^{(1,2)} \cdot y + C^{(1,2)} + \sum_{n=0}^{\infty} \cos(qx) [a^{(1,2)}(q) e^{qy} + b^{(1,2)}(q) e^{-qy}], \\ \sigma_{xx}^{(1,2)} - \sigma_{yy}^{(1,2)} &= -(B_1^{(1,2)} + B_2^{(1,2)}) \cdot y + C_2^{(1,2)} - \sum_{n=0}^{\infty} \cos(qx) \{ qy [a^{(1,2)}(q) e^{qy} - b^{(1,2)}(q) e^{-qy}] \\ &\quad + 2[c^{(1,2)}(q) e^{qy} - d^{(1,2)}(q) e^{-qy}] \}, \end{aligned} \quad (3.57)$$

pour les composantes diagonales du tenseur $\underline{\underline{\sigma}}$, et :

⁶Nous verrons p. 115 que si un tel calcul était nécessaire à 2D notamment pour la compréhension des paramètres pertinents, à 3D (en s'appuyant sur les travaux à 2D) la donnée des contraintes et déplacements théoriques n'est pas primordiale pour rendre compte les effets du désordre sur la prédiction continue de l'élasticité dans le cas du problème de la réponse à une sollicitation ponctuelle. Par soucis de clarté, de tels calculs ont été délibérément mis de côté.

$$\begin{aligned} \sigma_{xy}^{(1,2)} = & B_2^{(1,2)} \cdot x/2 + \sum_{n=0}^{\infty} \sin(qx) \{ qy/2 [a^{(1,2)}(q)e^{qy} + b^{(1,2)}(q)e^{-qy}] \\ & + [c^{(1,2)}(q)e^{qy} + d^{(1,2)}(q)e^{-qy}] \} \end{aligned} \quad (3.58)$$

pour la composante (symétrique) hors-diagonale. D'autre part, pour les champs de déplacements, nous avons :

$$\begin{aligned} u_x(x, y) = & \frac{1}{E} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\sin(qx)}{q} \cdot \left[a(q)e^{qy} \cdot \left(\frac{1-\nu}{2} + qy \frac{1+\nu}{2} \right) + \right. \\ & \left. b(q)e^{-qy} \cdot \left(\frac{1-\nu}{2} - qy \frac{1+\nu}{2} \right) + c(q)e^{qy}(1+\nu) - d(q) \cdot e^{-qy} \cdot (1+\nu) \right] + cste. \end{aligned} \quad (3.59)$$

$$\begin{aligned} u_y(x, y) = & \frac{1}{E} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\cos(qx)}{q} \cdot \left[a(q)e^{qy} \cdot \left(1 - qy \cdot \frac{1+\nu}{2} \right) + \right. \\ & \left. b(q)e^{-qy} \cdot \left(-1 - qy \frac{1+\nu}{2} \right) - c(q)e^{qy}(1+\nu) - d(q)e^{-qy}(1+\nu) \right] + C_1 \cdot (1-\nu) \cdot y + cste. \end{aligned} \quad (3.60)$$

où $a^{(1,2)}, b^{(1,2)}, c^{(1,2)}$ et $d^{(1,2)}$ sont des fonctions qui dépendent de la fréquence $q = n\Delta q = n2\pi/L$, et $B_1^{(1,2)}, B_2^{(1,2)}$ sont des constantes. D'autre part, la pression verticale est exprimée identiquement sous la forme :

$$p(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \cos(qx) s(q) \Delta q \quad \text{avec} \quad s(q) = \begin{cases} \frac{F}{\pi} e^{-q^2 a^2/2} & , \text{ i.e. gaussienne} \\ \frac{F \sin(qa)}{\pi a q} & , \text{ i.e. uniforme de largeur } 2a = D \end{cases} \quad (3.61)$$

En utilisant les conditions de continuités le long de la ligne imaginaire, nous aboutissons à $B_1^{(1,2)} = B_2^{(1,2)} = 0$ et $C_1^{(1,2)} = C_2^{(1,2)} = 0$, ainsi qu'à un système de huit équations linéaires pour les coefficients $a^{(1,2)}, b^{(1,2)}, c^{(1,2)}$ et $d^{(1,2)}$, dont la résolution conduit à leur expression en fonction de $s(q), qh$ et du coefficient de Poisson ν :

$$\begin{aligned}
a^{(1)}(q) &= -\frac{s(q)\Delta q}{4} \frac{[(1+\nu)2qh+3-\nu]e^{-2qh} + (\nu-3)e^{-4qh}}{D(q)} \\
a^{(2)}(q) &= \frac{s(q)\Delta q}{4} \frac{[(1+\nu)2qh-3+\nu]e^{-2qh} - (\nu-3)e^{-4qh}}{D(q)} \\
b^{(1)}(q) &= \frac{s(q)\Delta q}{4} \frac{[-(1+\nu)2qh+3-\nu]e^{-2qh} + (\nu-3)}{D(q)} \\
b^{(2)}(q) &= \frac{s(q)\Delta q}{4} \frac{[(1+\nu)2qh+3-\nu]e^{-2qh} + (\nu-3)e^{-4qh}}{D(q)} \\
c^{(1)}(q) &= \frac{s(q)\Delta q}{8(1+\nu)} \frac{[2(1+\nu)^2q^2h^2 + (1-\nu^2)2qh + (1-\nu)(3-\nu)]e^{-2qh} + (1-\nu)(\nu-3)e^{-4qh}}{D(q)} \\
c^{(2)}(q) &= \frac{s(q)\Delta q}{8(1+\nu)} \frac{[2(1+\nu)^2q^2h^2 - (1-\nu^2)2qh + (1-\nu)(3-\nu)]e^{-2qh} + (1-\nu)(\nu-3)e^{-4qh}}{D(q)}
\end{aligned} \tag{3.62}$$

avec $D(q) \equiv 2qhe^{-2qh} - \frac{\nu-3}{2(\nu+1)} + \frac{\nu-3}{2(\nu+1)}e^{-4qh}$, et $c^{(1)}(q) = d^{(2)}(q)$ et $c^{(2)}(q) = d^{(1)}(q)$. En substituant le jeu d'équations (3.62) dans l'expression des contraintes (3.57) et (3.58), et déplacements (3.59) et (3.60), nous obtenons explicitement l'expression du champ de contrainte et de déplacement en réponse à une sollicitation ponctuelle à 2D dans une géométrie semi-périodique à bords fixés. Les expressions de ces champs font alors apparaître la taille du système L , la distance entre les deux murs $2h$, et la taille de la zone d'application de la sollicitation a .

3.5.2 Résultats pour un système semi-périodique à bords fixés (protocole II)

Nous avons représenté sur la Fig. 3.32 le résultat d'une simulation dans le protocole II pour un système de taille $L = 32.8\sigma$, contenant $N = 1000$ particules à 2D de densité $\rho = 0.925$ sous pression hydrostatique proche de zéro à $T = 0$. Comme discuté précédemment, avant application de la sollicitation, l'état de contrainte de référence a été mesuré ainsi que les forces gelées. Nous appliquons alors une force d'amplitude $F = 10$ sur un disque de diamètre $D = 4$, choix de paramètres que nous discuterons plus loin. Une fois l'état d'équilibre atteint en présence de la sollicitation, les contraintes sont mesurées, et les contraintes et forces incrémentales calculées. Ainsi, sur la Fig. 3.32, nous avons représenté le paysage en force incrémentale δf (figure de gauche) généré par l'application de la sollicitation ponctuelle. Celle-ci est appliquée sur le disque lui aussi représenté sur cette figure. Nous avons utilisé le même code de couleur que celui utilisé sur la Fig. 2.4, p. 21, à savoir l'intensité de la force incrémentale est proportionnelle à l'épaisseur des traits, noirs pour les forces répulsives et rouges pour attractives. Sur la Fig. 3.32, nous n'avons représenté que les forces incrémentales d'amplitude supérieure à 0.02 pour plus de clarté, ainsi que les particules fixes constituant les murs. Cette figure montre que les forces incrémentales générées par l'application de la sollicitation ponctuelle sont fortement hétérogènes avec une forte ressemblance avec les chaînes de forces en matière granulaire [85].

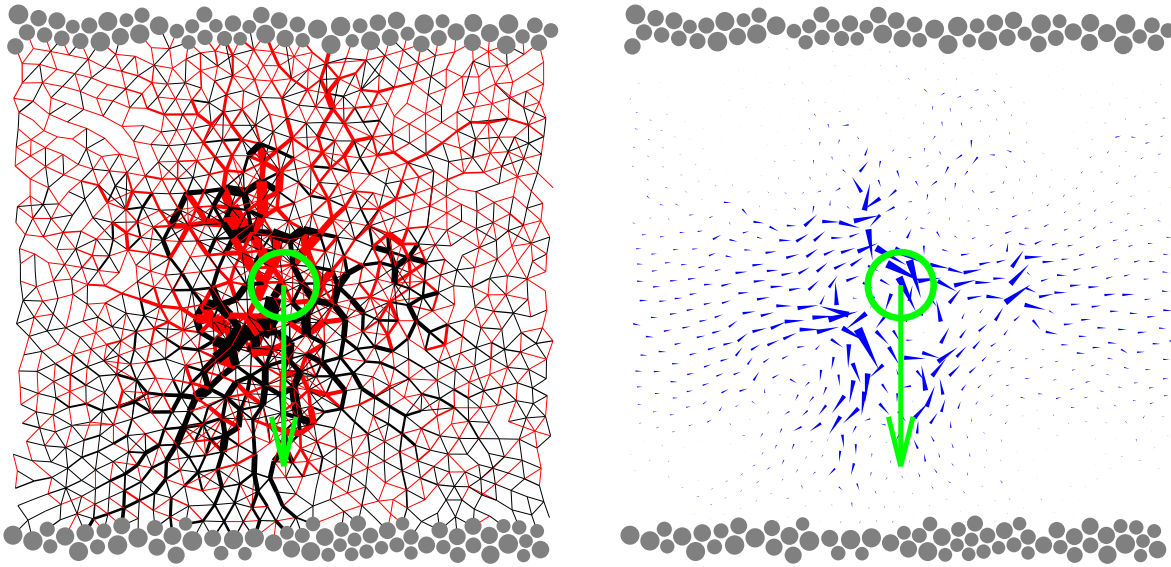


FIG. 3.32 – *Snapshot* des forces incrémentales δf (**Gauche**) et du bruit dans le champ de déplacement (**Droite**) générés par l’application d’une sollicitation ponctuelle sur une configuration contenant $N = 1000$ particules dans le protocole II. **Gauche** : La force d’amplitude 10 est appliquée dans le cercle marqué, de diamètre 4. L’épaisseur des liens interparticulaires est proportionnelle à l’intensité de la force incrémentale (seuls les liens dont l’intensité est supérieure à 0.02 ont été tracés par soucis de clarté). Les traits noirs correspondent à des contraintes incrémentales compressives, tandis que les rouges sont associés à des contraintes incrémentales attractives. Nous avons aussi indiqué les particules constituant les bords. **Droite** : Bruit dans le champ de déplacement $\delta \mathbf{u} = \mathbf{u} - \mathbf{u}_{theo}$ pour la même configuration que la figure de gauche sous même contrainte. Le bruit est défini comme la différence entre le champ réel \mathbf{u} et le champ prédit par la théorie continue de l’élasticité \mathbf{u}_{theo} . Nous remarquons que l’écart à la prédiction continue est beaucoup plus marqué pour les particules contribuant aux chaînes de forces de la figure gauche. À des distances plus grandes, des structures rotationnelles apparaissent.

Sur cette même figure Fig. 3.32, partie droite, le bruit dans le champ de déplacement pour la même configuration généré par la même sollicitation est représenté. Ce champ “bruité” est défini comme la différence entre le champ réel \mathbf{u} et celui prédit par la théorie continue de l’élasticité \mathbf{u}_{theo} dans cette géométrie, calcul théorique utilisant comme source localisée une représentation uniforme (cf. Éq. 3.61). Nous remarquons que le bruit $\delta \mathbf{u} = \mathbf{u} - \mathbf{u}_{theo}$ représenté sur la Fig. 3.32 met en évidence des zones où l’écart à la prédiction continue est beaucoup plus marqué, ces zones correspondant à des particules qui contribuent aux chaînes de forces sur la Fig. 3.32 gauche.

Dans le but d’effectuer une comparaison entre les figures gauche et droite de la Fig. 3.32, nous montrons sur la Fig. 3.33 le même bruit dans le champ de déplacement $\delta \mathbf{u}$ ainsi que le bruit dans les composantes locales du tenseur des contraintes calculé sur chaque particule. Ce bruit est calculé comme étant la différence entre le tenseur des contraintes incrémentales

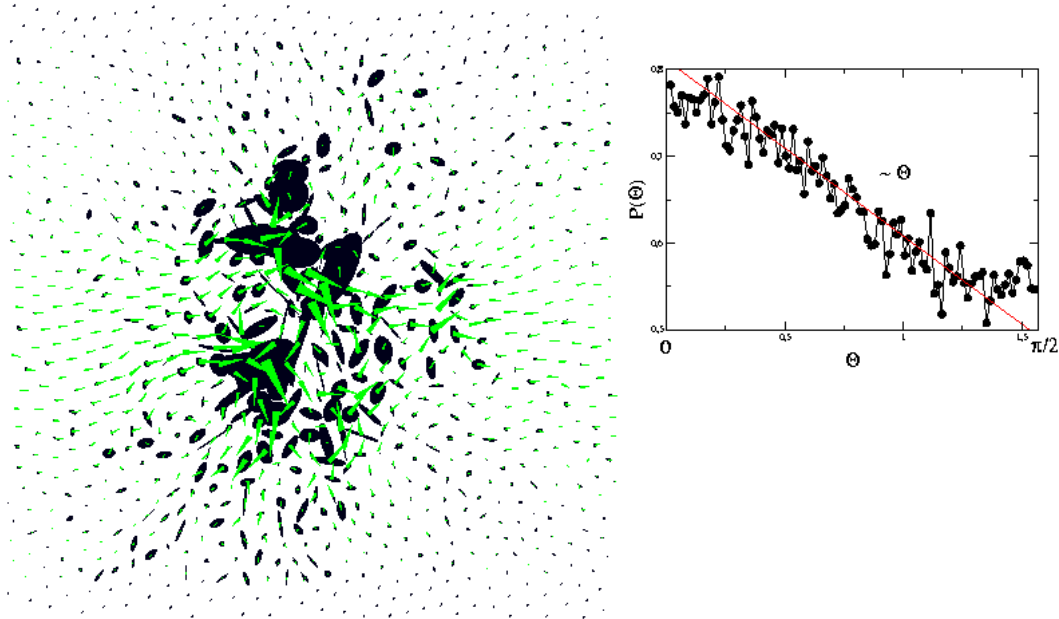


FIG. 3.33 – *Snapshot* du bruit $\delta \mathbf{u}$ dans le champ de déplacement de la Fig. 3.32 (flèches) surimposé avec le bruit dans le tenseur des contraintes incrémentales $\delta \sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_i)$ calculé sur chaque particule (ellipses), générés par l’application d’une sollicitation ponctuelle à 2D sur la même configuration que celle utilisée pour la Fig. 3.32. Les contraintes sont représentées par des ellipses dont l’axe principal est proportionnel à la plus grande des 2 valeurs propres du tenseur des contraintes incrémentales. Le petit axe est proportionnel à la plus petite des 2 valeurs propres de ce tenseur. La direction des axes de l’ellipse donnent la direction principale de la contrainte. **Droite** : Histogramme des angles Θ entre le bruit dans le champ de déplacement et la direction principale du tenseur des contraintes incrémentales. Cet histogramme exhibe un pic proche de zéro, avec une large distribution $\propto \Theta$. L’histogramme a été obtenu pour un ensemble de 10 configurations de $N = 10000$ particules.

$\sigma_{\alpha\beta} = \sigma_{\alpha\beta}^{end} - \sigma_{\alpha\beta}^{ref}$ calculé sur chaque particule, auquel est soustrait la prédiction continue de l’élasticité (Éq. (3.57), (3.58), (3.61) et (3.62)). Notons que le calcul sur chaque particule doit faire intervenir un élément de surface à 2D centré sur la particule i . La méthode la plus rigoureuse consiste à utiliser une triangulation de Delaunay (ou tessellation) afin d’obtenir une cellule de Voronoï sur chaque particule. Cette méthode étant coûteuse en temps de calcul, nous avons utilisé deux autres méthodes qui s’avèrent donner des résultats quantitativement identiques. La première consiste à utiliser les formules (3.55) et (3.56) pour un élément de volume centré sur la position de la particule i . La deuxième consiste à ne considérer aucun élément de volume et à calculer uniquement les contraintes transportées par les liens reliant la particule i à ses particules voisines. Comme nous l’avons mentionné, ces deux méthodes donnent des résultats équivalents. Sur la Fig. 3.33, la deuxième méthode a été utilisée.

Une fois le bruit $\delta \sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_i) \equiv \sigma_{\alpha\beta}^{end}(\mathbf{r}_i) - \sigma_{\alpha\beta}^{ref}(\mathbf{r}_i) - \sigma_{\alpha\beta}^{theo}(\mathbf{r}_i)$ dans le tenseur des contraintes

incrémentales local calculé pour la particule i , celui-ci est diagonalisable et possède deux valeurs propres : $\sigma^\pm(\mathbf{r}_i) = 1/2\text{Tr}[\delta\sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_i)] \pm \Delta$, avec $\Delta = \sqrt{(\delta\sigma_{xx}(\mathbf{r}_i) - \delta\sigma_{yy}(\mathbf{r}_i))^2 + 4\delta\sigma_{xy}(\mathbf{r}_i)^2}$ à 2D. Le tenseur $\delta\sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_i)$ représenté dans son espace propre possède deux vecteurs propres perpendiculaires entre eux portant les deux valeurs propres $\sigma^\pm(\mathbf{r}_i)$. Sur la Fig. 3.33, le bruit dans le tenseur des contraintes incrémentales sur chaque particule est représenté par des ellipses “centrées” sur la particule en question, ellipses dont les axes sont les vecteurs propres du tenseur $\delta\sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_i)$. L’axe principale de ces ellipses est proportionnel à la plus grande des 2 valeurs propres de ce tenseur, tandis que le petit axe est, lui, proportionnel à la valeur propre la plus petite des 2. L’orientation de ces axes donne la direction principale de ce tenseur. La *snapshot* de cette figure montre très clairement que $\delta\mathbf{u}$ est corrélé au bruit dans le tenseur $\sigma_{\alpha\beta}$. Ceci se voit d’autant mieux sur la partie droite de la Fig. 3.33, qui représente la distribution des angles Θ entre le bruit dans le champ de déplacement sur la particule i et la direction principale du bruit dans la contrainte incrémentale (direction donnée par la plus grande valeur propre). L’histogramme montre un pic en $\Theta = 0$, ainsi qu’une large distribution qui varie linéairement avec Θ . Le champ $\delta\mathbf{u}$ a donc tendance à s’aligner avec la direction principale du bruit dans la contrainte incrémentale. Sur la Fig. 3.32 droite, le champ $\delta\mathbf{u}$ exhibe, d’autre part, des structures tourbillonnaires à des distances plus grandes, similaires à celles apparaissant sur la Fig. 3.2 pour le champ non-affine généré par une élongation (ou cisaillement) macroscopique⁷. D’autre part, une mesure moyenne sur l’ensemble configurationnel des champs de déplacement $\delta\mathbf{u}$ met en évidence la disparition des tourbillons. Notons que pour effectuer une telle moyenne, il n’existe pas d’autre méthodes que de découper la cellule de simulation en boîtes de tailles finies, et de moyennner les champs de déplacements sur les particules de l’ensemble configurationnel appartenant à ces boîtes. En revanche, les positions des tourbillons dans les champs $\delta\mathbf{u}$ de configurations en configurations sont différentes. Finalement, pour terminer cette étude sur les champs de déplacements $\delta\mathbf{u}$, notons que leur présence n’est pas due à la discrétisation de notre système. Ceux-ci, en effet, disparaîtraient si la distribution spatiale des atomes était ordonnée (de type hexagonale par exemple dans [261]), comme il est montré dans [260] où les auteurs calculent directement la fonction de Green du problème de la sollicitation ponctuelle.

Choix des paramètres d’amplitude F de la sollicitation et du diamètre D d’application

Comme nous l’avons vu p. 102, quelle que soit le protocole utilisé, nous appliquons une force extérieure localisée f_s/n_0 sur n_0 particules contenues dans un disque (sphère à 3D) de diamètre D . Sur l’étude à 2D que nous venons d’effectuer, nous avons choisi une force d’amplitude $F = 10$ appliquée sur un disque de diamètre $D = 4$ contenant en moyenne $\langle n_0 \rangle \approx 12$ particules, choix que nous avons présenté comme suffisant pour se situer dans le régime de la réponse linéaire élastique. Nous justifions ici le choix de ces paramètres, que nous utiliserons dans toute la suite.

À 2D, nous avons quantifié le choix de ces paramètres très précisément. Sur la Fig. 3.34, la contrainte verticale incrémentale σ_{yy} générée par l’application sur un diamètre D d’une sollicitation dans le protocole II, est tracée en fonction de l’amplitude F de la sollicitation et de D ,

⁷Notons que la prédiction continue \mathbf{u}_{theo} exhibe elle aussi une structure tourbillonnaire mais à une distance $L/2$, et que les tourbillons dans le champ $\delta\mathbf{u}$, eux, ne dépendent pas de la taille L

à une distance $y = 50\sigma$ de la source, i.e. juste en-dessous du bord fixe supérieur. Notons que pour que toutes les courbes se superposent, toutes ont été normalisées par l'amplitude f_s de la sollicitation. Une seule configuration a été utilisée pour tracer cette figure, les différents points d'applications de diamètres D différents ayant tous été appliqués à la même position. La taille de la configuration est $L = 104\sigma$ et contient $N = 10000$ particules. Nous remarquons sur la Fig. 3.34, que les réponses sont identiques pour tous les systèmes où la force par particule est d'ordre un ou en-dessous. Ceci se vérifie indépendamment des diamètres de disque D en dépit de l'augmentation du nombre de particules par disque avec D , suggérant un effet de masquage de la dépendance en D pour des distances de "mesure" $y = 50\sigma \gg D$. La réponse dans le cas où $D = 1$ et $f_s/n_0 \approx 10$ est en revanche différente, la force par particule se situant hors du régime de réponse linéaire. En effet, si, conservant le même diamètre $D = 1$, l'amplitude de la force est réduite (notamment jusqu'au rapport $f_s/n_0 = 1$), nous obtenons une réponse identique à celle dans le régime de réponse linéaire élastique pour des diamètres d'application D différents. Notons toutefois que le régime linéaire élastique requiert des forces par particules d'autant plus petites que le diamètre D augmente.

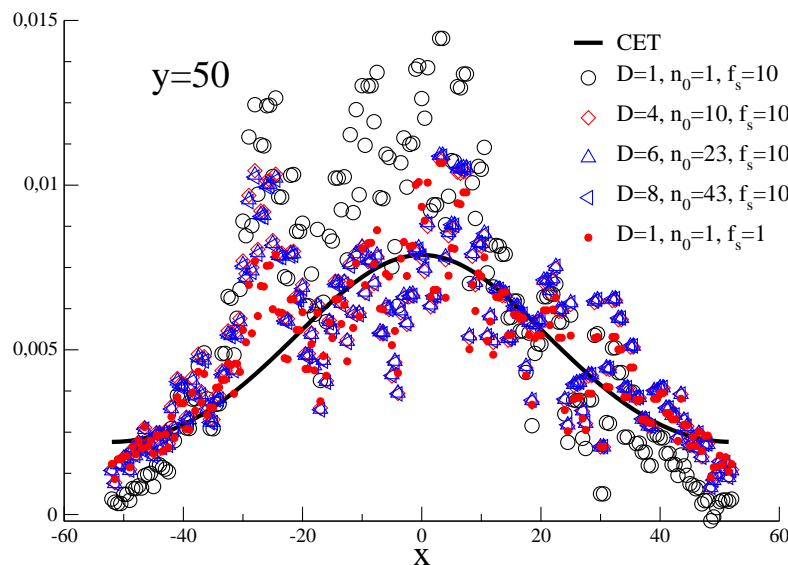


FIG. 3.34 – Contrainte incrémentale σ_{yy} proche du bord supérieur $y = 50\sigma$ générée par des sources de diamètre D différents, appliquées au même point d'une configuration de taille $L = 104\sigma$ contenant $N = 10000$ particules à 2D dans le protocole II. La force totale verticale f_s a été utilisée comme facteur de normalisation. Les symboles vides correspondent à une force totale appliquée d'amplitude $f_s = 10$, tandis que les cercles pleins sont issus d'une source de paramètres $D = n_0 = 1$ et $f_s/n_0 = 1$. La ligne en gras montre la prédiction théorique pour un continuum élastique. Le régime de réponse linéaire pour $D = 4, 6$ et 8 est parfaitement identique, ce qui est possible sitôt que la force par particule est suffisamment faible.

À 3D, l'étude précédente n'a pas été appliquée compte tenu du coût en temps de calcul in-

hérent à la simulation 3D pour une configuration contenant $N = 165000$ particules ⁸. Tirant partie du résultat à 2D $f_s/n_0 \leq 1$ pour que la réponse du système se situe dans le régime linéaire élastique, nous avons jugé convenable de conserver les mêmes paramètres $F = 10$ et $D = 4$. Ainsi, dans une sphère de diamètre $D = 4$, le nombre moyen de particules contenues dans ce cercle est $\langle n_0 \rangle \approx 35$, ce qui conduit à un rapport $f_s/n_0 \approx 1/3$. Nous n'avons pas vérifié explicitement pour d'autres diamètres D la réponse pour une configuration comme à 2D, néanmoins, nous avons prêté une attention particulière à la statistique des réarrangements au cours de la minimisation suivant l'application de la sollicitation. Nous rappelons en effet que nous avons fixé une contrainte sur chaque atome qui est la suivante : si la liste de voisins d'une particule i est différente avant et après application de la sollicitation, alors la configuration indentée est rejetée. En vérité, avec un tel choix de paramètres $F = 10$ et $D = 4$ à 3D, de tels événements n'ont jamais été observés.

Dans toute la suite, hors mentionné, aussi bien à 2D qu'à 3D, l'amplitude de la force appliquée est fixée à $F = 10$, et le diamètre d'application de la sollicitation ponctuelle est fixé à $D = 4$.

Réponse moyenne à 2D et 3D pour les contraintes incrémentales

Nous avons représenté sur la Fig. 3.35 le tenseur des contraintes incrémentales moyennes à **2D** en fonction de la position x et de la distance à la sollicitation y . Les composantes $\langle \sigma_{xx}(x, y) \rangle$ et $\langle \sigma_{yy}(x, y) \rangle$ moyennées sur un ensemble de 420 configurations de $N = 10000$ particules dans le protocole II ont été présentées sur cette figure en comparaison à la prédiction théorique à 2D (Éq. (3.57), (3.58), (3.61), (3.62)).

L'accord avec la théorie continue de l'élasticité (en traits gras) est qualitativement bon même pour des distances proches du point d'application de la sollicitation. Cet accord est d'autant meilleur que la distance à la sollicitation augmente comme nous pouvons le voir proche du bord supérieur ($y = 50$). Apparemment, le bruit qui apparaît sur la Fig. 3.34 pour une seule configuration, semble disparaître en moyenne pour la même distance à la source, i.e. $y = 50$. Ce bruit, présent dans les contraintes incrémentales moyennes doit être essentiellement de valeur moyenne nulle. Sur la Fig. 3.35, nous voyons que la contrainte verticale moyenne $\langle \sigma_{yy} \rangle$ doit avoir un pic centré sur la source. En revanche, la contrainte horizontale, elle, doit posséder deux pics séparés par un minimum en $x = 0$ pour $D \ll |y| \ll h$. À **3D**, nous avons représenté sur la Fig. 3.36 la variation spatiale sur le plan $(x, y, z = h)$, avec $h = 10, 20, 30, 40$ successivement du haut vers le bas et de gauche à droite sur la Fig. 3.36, du tenseur $\langle \sigma_{zz} \rangle$ moyenné sur un ensemble de 200 configurations contenant $N = 165000$ particules à 3D. Les contraintes ont été résolues spatialement en utilisant la méthode développée plus haut. Nous remarquons un comportement similaire à celui représenté sur la Fig. 3.35 pour la composante verticale de la contrainte moyenne, à savoir un pic centré sur la sollicitation et une décroissance de l'amplitude de ce pic quand le plan $(x, y, z = h)$ considéré se rapproche de la paroi supérieure. Notons qu'à 3D, la décroissance attendue pour les contraintes est proportionnelle à $1/r^2$ [17, 23] ce qui

⁸Notons que l'ensemble de 200 configurations obtenu pour l'étude de réponse à une sollicitation ponctuelle à 3D a nécessité 6 mois de calculs.

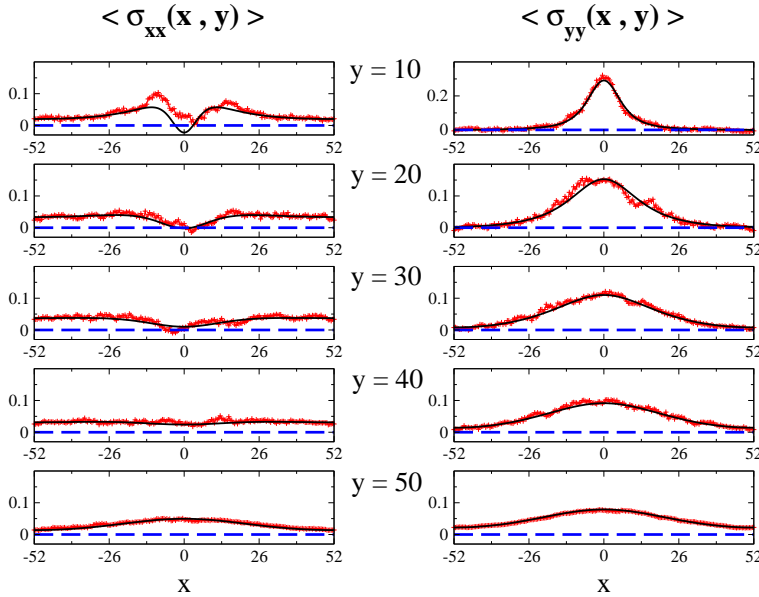


FIG. 3.35 – Contraintes incrémentales moyennes σ_{xx} et σ_{yy} en fonction de x et pour différentes distances y à la source dans le protocole II à 2D. Les moyennes ont été effectuées sur un ensemble de 420 mesures indépendantes sur des configurations de $N = 10000$ particules et sont comparées à la prédiction théorique à 2D (Éq. (3.57), (3.58), (3.61), (3.62)) représentée en ligne grise. L'accord avec la théorie est relativement bon même pour des distances à la source petites, accord d'autant meilleur que l'on s'éloigne de la source.

explique la disparition rapide du pic entre les deux plans $(x, y, z = 10)$ et $(x, y, z = 20)$.

La dépendance en $1/r^\alpha$ avec $\alpha = 1$ à 2D et $\alpha = 2$ à 3D est beaucoup plus évidente sur les Fig. 3.37 et Fig. 3.38, où nous avons tracé entre autres la composante verticale moyenne des tenseurs des contraintes incrémentales $\langle \sigma_{yy} \rangle$ à 2D et $\langle \sigma_{zz} \rangle$ à 3D. Sur ces figures, la composante verticale des tenseurs des contraintes incrémentales est tracée pour deux directions différentes à partir de la source : à 2D sur la Fig. 3.37 **Gauche**, le long de la ligne verticale $x = 0$ et **Droite**, pour les couples $x/y \equiv \tan(\theta) = \pm 1$, et à 3D sur la Fig. 3.38 uniquement le long de la ligne verticale $x = y = 0$. Sur ces deux figures, la comparaison en $1/r^\alpha$ est représentée par une ligne en gras, d'où l'on conclut comme attendu, $\alpha = 1$ à 2D et $\alpha = 2$ à 3D.

D'autre part, sur les Fig. 3.37 et Fig. 3.38, nous avons comparé le comportement de la composante verticale moyenne des tenseurs des contraintes incrémentales à 2D et à 3D, à leurs fluctuations respectives d'échantillons en échantillons, i.e. $\Delta\sigma_{\alpha\beta} \equiv (\langle \sigma_{\alpha\beta}^2 \rangle - \langle \sigma_{\alpha\beta} \rangle^2)^{1/2}$. Nous remarquons alors qu'à 2D aussi bien qu'à 3D, les fluctuations sont du même ordre que les valeurs moyennes proche de la source. D'autre part, tandis que ces valeurs moyennes décroissent algébriquement, les fluctuations $\Delta\sigma_{\alpha\beta}$, elles, décroissent exponentiellement avec une longueur caractéristique $b_{2D} = 30 \approx \xi_{2D}$ et $b_{3D} = 23 \approx \xi_{3D}$, où les longueurs $\xi_{2D/3D}$ sont celles associées à la taille des hétérogénéités élastiques en-dessous desquelles les modes de vibrations ne sont plus convenablement décrits par la théorie continue de l'élasticité (cf. Section 3.3). Notons, notamment à 2D, dans le cas où la contrainte incrémentale moyenne verticale et ses fluctuations associées sont mesurées le long de la ligne verticale, que les fluctuations sont quasiment du même ordre que la moyenne. Cet effet est plus important à 2D pour le cas $|x/y| = 1$ et à 3D dans le cas $x = y = 0$ où les fluctuations sont toujours plus grandes que la moyenne, sauf près

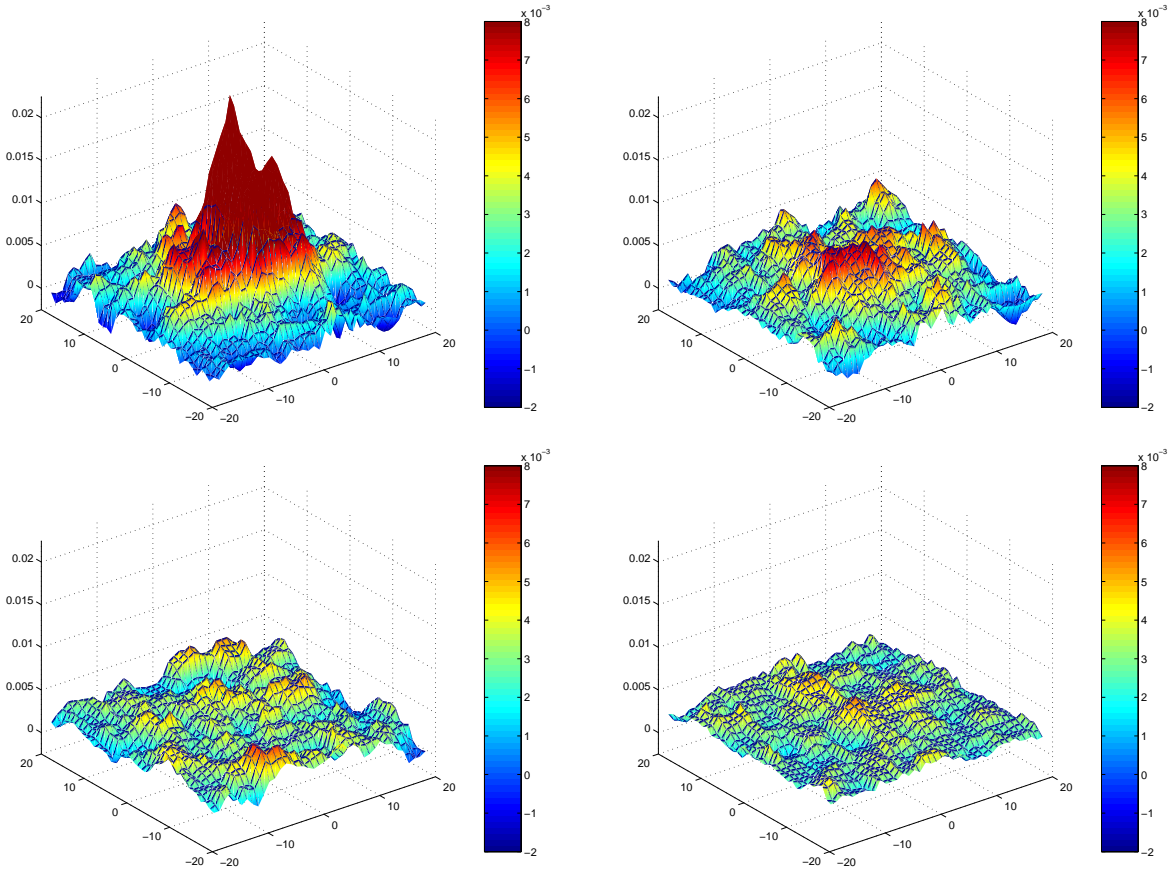


FIG. 3.36 – Contraintes incrémentales moyennes $\sigma_{zz}(x, y, z)$ en fonction de (x, y) et pour différentes distances z à la source dans le protocole II à 3D. De haut en bas et de la gauche vers la droite, $z = 10$, $z = 20$, $z = 30$ et $z = 40$. Les moyennes ont été effectuées sur un ensemble de 200 configurations de 165000 particules à 3D. Notons que l'échelle d'amplitude spatiale de la contrainte moyenne σ_{zz} est identique pour les quatre figures représentées ici.

de la source où le rapport est de l'ordre de un.

Nous avons tracé sur la Fig. 3.39 la variation des fluctuations relatives $\phi_{2D} \equiv \Delta\sigma_{yy}/\langle\sigma_{yy}\rangle$ à 2D (figure de gauche) et $\phi_{3D} \equiv \Delta\sigma_{zz}/\langle\sigma_{zz}\rangle$ à 3D (figure de droite) en fonction de la distance r , pour les données issues des Fig. 3.37 et 3.38. Dans le cas 2D, la quantité $\phi_{2D}(x=0)$ correspond au cas où la mesure est effectuée sur la ligne verticale $x=0$, tandis que $\phi_{2D}(|x/y|=1)$ est associé au cas $\tan(\theta) = 1$. À 3D, seule est représentée la quantité $\phi_{3D}(x=0, y=0)$ pour laquelle la mesure est effectuée comme sur la Fig. 3.38, sur la ligne verticale ($x=y=0$). Sur la Fig. 3.39 gauche, les fluctuations relatives ϕ_{2D} sont convenablement décrites par une loi en $\exp(-r/b_{2D})r$, i.e. écrantage exponentiel avec une longueur d'écrantage égale à $b_{2D} \approx \xi_{2D}$. Ainsi, à 2D, pour des distances plus grandes que b_{2D} , il existe un phénomène d'*automoyennance* du bruit entre chaque réalisation du désordre, le désordre devenant non-pertinent à de telles distances. Notons que la taille des systèmes étudiés ($L = 104\sigma$) est encore trop petite pour voir les fluctuations relatives tendre vers zéro quand $r \gg b_{2D}$. Sur la Fig. 3.39 droite, les fluctuations relatives ϕ_{3D} sont,

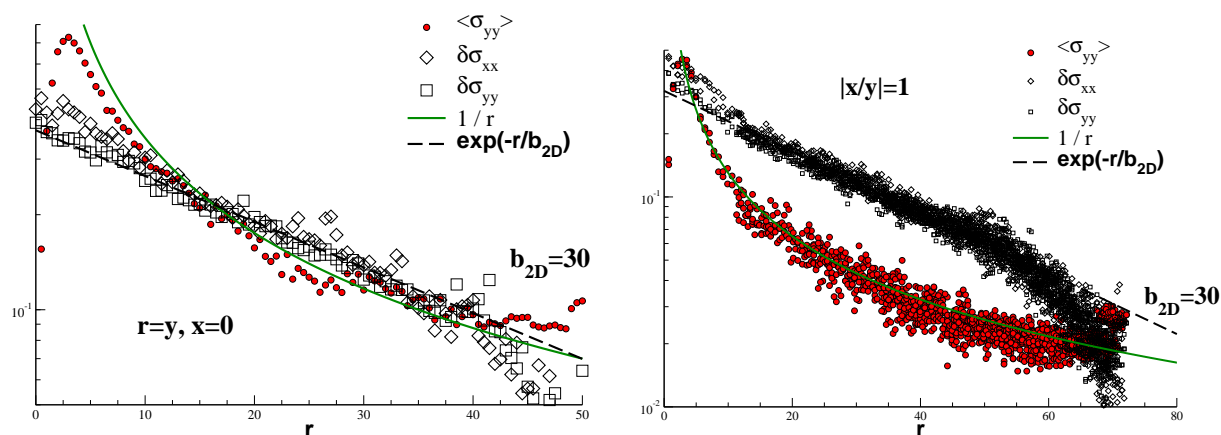


FIG. 3.37 – Comparaison des fluctuations de contraintes incrémentales $\Delta\sigma_{\alpha\beta} \equiv (\langle \sigma_{\alpha\beta}^2 \rangle - \langle \sigma_{\alpha\beta} \rangle^2)^{1/2}$ avec la contrainte verticale normale moyenne $\langle \sigma_{yy} \rangle$ à 2D, pour un ensemble de 420 configurations de $N = 10000$ particules. Deux mesures sont effectuées pour des directions par rapport à la source différentes : **Gauche** le long de la ligne verticale de direction d’application de la sollicitation ($x = 0$), et **Droite** pour $|x/y| = 1$. Nous remarquons qu’aux petites distances, les fluctuations relatives $\Delta\sigma_{\alpha\beta}/\langle \sigma_{\alpha\beta} \rangle$ sont d’ordre 1. D’autre part, tandis que la contrainte moyenne décroît comme $1/r$ comme attendu à 2D, les fluctuations, elles, suivent une loi exponentielle $\exp(-r/b_{2D})$ avec une longueur caractéristique $b_{2D} = 30 \approx \xi_{2D}$.

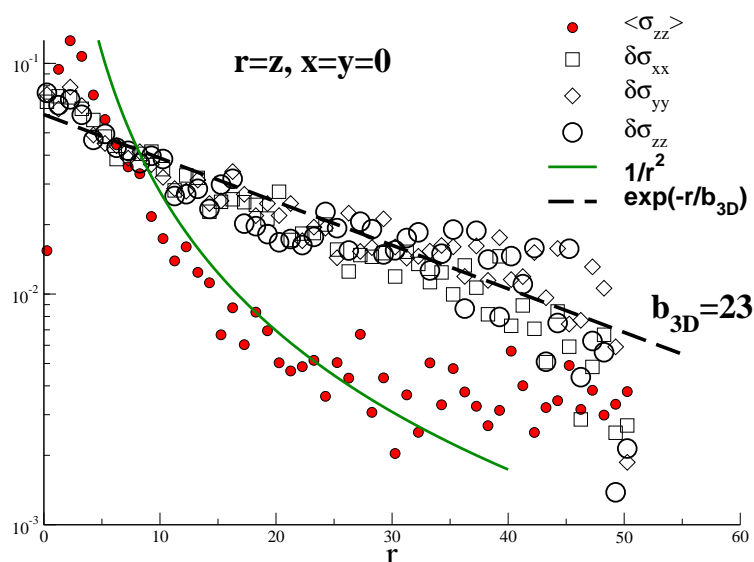


FIG. 3.38 – Comparaison des fluctuations de contraintes incrémentales $\Delta\sigma_{\alpha\beta} \equiv (\langle \sigma_{\alpha\beta}^2 \rangle - \langle \sigma_{\alpha\beta} \rangle^2)^{1/2}$ avec la composante verticale moyenne de la contrainte $\langle \sigma_{zz} \rangle$, pour un ensemble de 200 configurations de $N = 165000$ particules à 3D selon la direction verticale ($x = y = 0$). La contrainte moyenne décroît comme $1/r^2$ à des corrections logarithmiques près comme attendu à 3D, tandis que les fluctuations, elles, varient exponentiellement, avec une longueur caractéristique $b_{3D} = 23 \approx \xi_{3D}$.

elles, convenablement décrivent par une loi en $\exp(-r/b_{3D})r^{d-1}$, avec d la dimension. Cette fois-ci, il semblerait qu’au-delà d’une distance égale à $2b_{3D} \approx 2\xi_{3D}$, les fluctuations décroissent exponentiellement. Le phénomène d’*automoyennance* est alors encore relié à la longueur $b_{3D} \approx \xi_{3D}$. Là aussi, la taille des systèmes utilisés pour cette étude ($L_z \simeq 105\sigma$ et

$L_x = L_y \simeq 40\sigma$) est encore trop petite pour rendre compte de la convergence vers zéro des fluctuations relatives pour $r \gg 2b_{3D}$. Néanmoins, cette étude nous autorise à penser que si b_{2D} est à peu près deux fois plus grand que b_{3D} , il en résulte qu'à peu de choses près, une même distance linéaire à 2D et à 3D est requise pour que l'automoyennance soit effective. Ceci suggère alors que si différentes dimensions d doivent être comparées, il est possible d'envisager l'existence d'une longueur dite *d'automoyennance* définie comme $\Xi \equiv (d - 1)b_{3D}$. Quoiqu'il en soit, par abus de langage, nous appellerons longueurs *d'automoyennances* les longueurs $b_{2D} \approx \xi_{2D}$ et $b_{3D} \approx \xi_{3D}$.

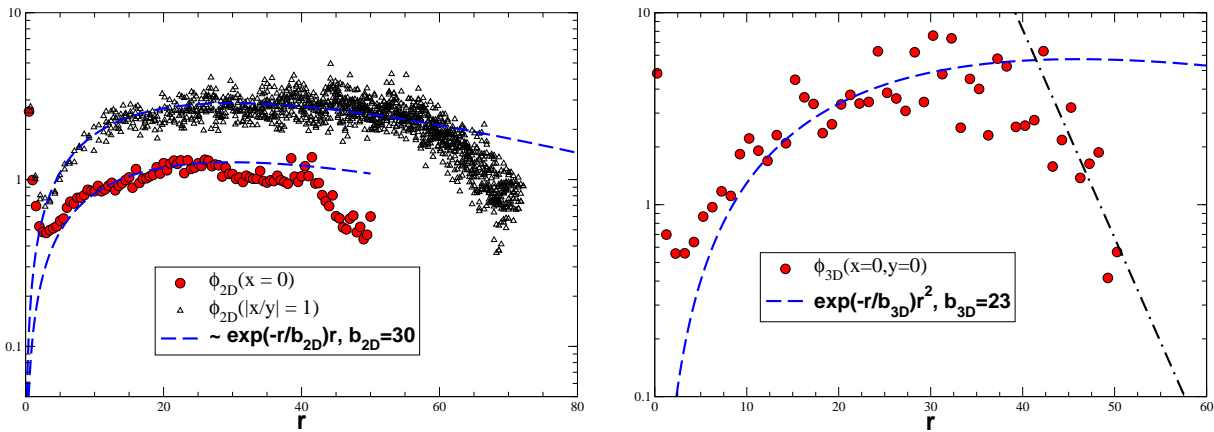


FIG. 3.39 – Fluctuations relatives à 2D, ϕ_{2D} (figure de gauche) et à 3D, ϕ_{3D} (figure de droite) pour les données présentées sur les Fig. 3.37 et 3.38. **Gauche** : à 2D, pour les deux types de mesures $x = 0$ et $\tan(\theta) = 1$, les fluctuations relatives peuvent être décrites par un ajustement de type écrantage exponentiel $\exp(-r/b_{2D})r$, avec une longueur d'écrantage b_{2D} . **Droite** : à 3D, un ajustement en $\exp(-r/b_{3D})r^2$ décrit convenablement les données jusqu'à une longueur approximativement de l'ordre de $2b_{3D}$. Au-delà de cette longueur, les fluctuations relatives décroissent exponentiellement.

Si dans l'ensemble de Fig. 3.35, 3.36, 3.37 et 3.38, nous avons déterminé les deux premiers moments des histogrammes des contraintes incrémentales, il est désormais intéressant de s'attacher à étudier ces histogrammes, notamment le long de la ligne verticale $x = 0$ à 2D et $x = y = 0$ à 3D. Pour s'affranchir de la dépendance en distance à la source de la contrainte incrémentale moyenne, les contraintes sont normalisées par la valeur moyenne en y donné à 2D et en z donné à 3D. Ainsi, les histogrammes sont-ils tracés en fonction de la quantité $u \equiv \sigma_{yy}(0, y) / \langle \sigma_{yy}(0, y) \rangle$ à 2D et $u = \sigma_{zz}(0, 0, z) / \langle \sigma_{zz}(0, 0, z) \rangle$ à 3D. Ces histogrammes sont représentés sur la Fig. 3.40.

Sur cette figure partie gauche, les histogrammes à 2D sont présentés pour un ensemble de 420 configurations. Tout d'abord, nous remarquons sur cette figure, que les histogrammes à 2D semblent de plus en plus "piqués" autour de leur valeur moyenne, ces histogrammes étant plus ou moins symétriques par rapport à cette valeur. Ainsi, nous déduisons de ceci et de la Fig. 3.35 que les fluctuations autour de la valeur analytique donnée par la prédiction théorique continue sont de moyenne nulle. D'autre part, le fait que l'élargissement des histogrammes diminue avec la distance à la source justifie les fluctuations plus ou moins grandes, par rapport à la valeur moyenne, pour des distances plus petites que la longueur *d'automoyennance*. Finalement,

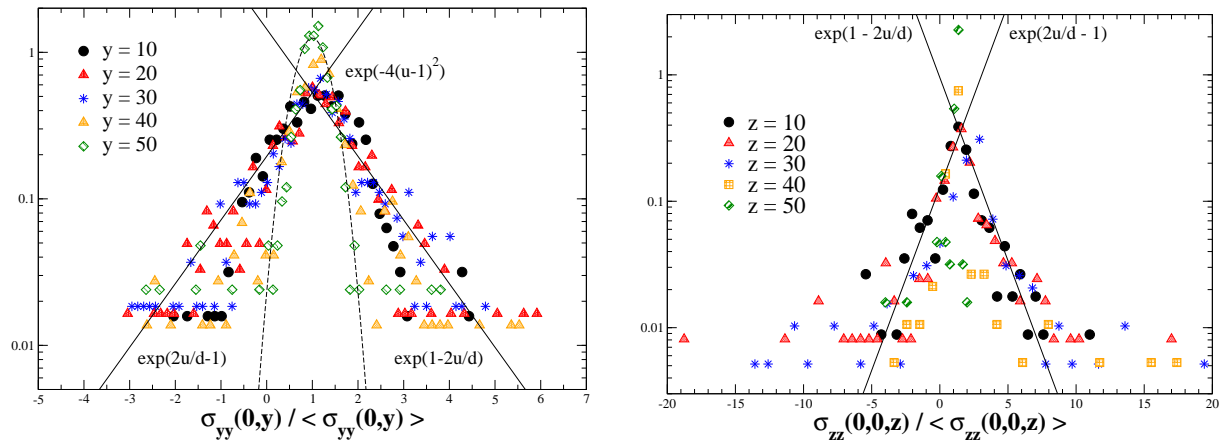


FIG. 3.40 – Histogramme des contraintes incrémentales verticales normalisées pour différentes distances à la source à 2D (figure de gauche), et à 3D (figure de droite), le long de la ligne verticale $x = 0$ à 2D et $x = y = 0$ à 3D. Les histogrammes sont tracés en fonction de $u = \sigma_{yy} / \langle \sigma_{yy} \rangle$ à 2D, et $u = \sigma_{zz} / \langle \sigma_{zz} \rangle$ à 3D. À 2D, l’histogramme est issu d’un ensemble de 420 configurations, tandis qu’à 3D, l’ensemble contient 200 configurations. **Gauche** : à 2D ($d = 2$), les histogrammes semblent de plus en plus “piqués” avec l’augmentation de la distance à la source, tendant vers une Gaussienne pour les distances les plus grandes (traits pointillés). Pour les $y < 40$, les queues des histogrammes ne sont identifiables avec certitudes en raison du bruit dominant (lignes continues). **Droite** : à 3D ($d = 3$), les histogrammes semblent aussi de plus en plus “piqués” quand la distance z à la source augmente. Néanmoins, la statistique est encore trop faible pour conclure sur l’enveloppe de la distribution aux z les plus grands. En revanche, comme à 2D, les queues des distributions semblent ne pas être non plus Gaussiennes (lignes continues), mais là encore, le bruit est trop grand pour conclure.

si pour $y < 40$, les queues de ces distributions peuvent être décrites par des exponentielles, la notion d’*automoyennance* apparaît par la convergence vers une enveloppe Gaussienne de l’histogramme des contraintes incrémentales normalisées pour, $y > 40$. Notons que pour $y < 40$, le bruit est tellement grand qu’un autre type d’ajustement n’est pas exclu. Sur la Fig. 3.40 droite, les histogrammes à 3D sont représentés pour différentes distances z à la source. Comme à 2D, ceux-ci semblent devenir de plus en plus “piqués” avec la distance z augmentant, autour de leur valeur moyenne, ces histogrammes étant là aussi plus ou moins symétriques par rapport à cette valeur. D’autre part, pour $z < 30$, malgré le bruit et le manque de statistique, les queues des distributions semblent se comporter exponentiellement, tandis que ce comportement paraît être différent quand z augmente. Néanmoins, aucune conclusion quant à ces observations n’est avouable compte tenu la faible statistique d’ensemble que nous avons à 3D. Notons d’autre part que la taille des systèmes étudiés est sûrement encore trop petite pour conclure.

Si dans cette partie, nous sommes attachés à décrire les distributions des forces et contraintes dans nos matériaux amorphes à 2D et 3D en réponse à l’application d’une sollicitation ponctuelle utilisant le protocole numérique II décrit p. 102, nous allons maintenant présenter les

travaux effectués uniquement à 2D dans les deux autres protocoles numériques I et III.

3.5.3 Résultats pour un système totalement périodique à 2D (protocole I)

À 2D, le protocole I a été utilisé pour développer une étude systématique du déplacement du centre de masse \mathbf{u}_s de la région où la sollicitation est appliquée. Ce travail a été mis en oeuvre afin de s'intéresser au problème de la caractérisation des propriétés élastiques locales de nos matériaux amorphes. Puisqu'une telle caractérisation nécessite que le matériau amorphe étudié réside dans un état d'équilibre non-contraint (pas de bords par exemple), le protocole I s'est avéré approprié pour ce travail. Aussi renvoyons-nous à la p. 102 pour une description de ce protocole. Notons que dans ce protocole aussi, le diamètre d'application de la sollicitation est toujours $D = 4$ et l'amplitude de la sollicitation $F = 10$, contraignant notre étude au régime de réponse linéaire élastique.

Le problème de la caractérisation des propriétés élastiques locales de nos matériaux amorphes a été abordé en faisant subir à une configuration donnée, contenant $N = 10000$ particules dans une cellule de simulation $L = 104\sigma$, un ensemble de sollicitations ponctuelles réparties aléatoirement dans le matériau. Rigoureusement, cette méthode s'attache donc à "sonder" les éléments de la matrice dynamique⁹ qui contiennent toutes les informations sur les propriétés élastiques d'un matériau. Chaque application d'une sollicitation prend effet sur la configuration initiale au repos et est suivie par une minimisation HFTN. Le déplacement du centre de masse de la zone d'application de la sollicitation (de diamètre D) est alors mesuré. Notons que ce déplacement est mesuré relativement à celui de l'ensemble de la configuration sous l'effet de la sollicitation, et constitue donc le champ de déplacement réel du centre de masse. Une fois cette quantité mesurée, une autre sollicitation est tirée aléatoirement à une distance supérieure à D de toute autre zone déjà "visitée" dans le matériau. Dès lors, la même quantité est mesurée est ainsi de suite... Nous avons présenté sur la Fig. 3.41 le résultat d'un tel protocole pour la partie bruitée $\delta\mathbf{u}_s \equiv \mathbf{u}_s - \langle \mathbf{u}_s \rangle$ des champs de déplacements des centres de masses de la source d'application. Pour la taille $L = 104\sigma$ de la configuration de référence, le champ de déplacement moyen $\langle \mathbf{u}_s \rangle$ est au moins quatre fois plus grand que les fluctuations moyennes $\langle \delta\mathbf{u}_s^2 \rangle^{1/2}$. Par conséquent, les propriétés élastiques locales varient très peu avec la position. Le *snapshot* de la Fig. 3.41 met en évidence, d'autre part, la nature binaire de la distribution des directions du champ réduit $\delta\mathbf{u}_s$, avec peu de déplacements pointant dans la même direction que la sollicitation (vers le bas). Ces régions pour lesquelles le champ de déplacement possède une grande amplitude correspondent à des zones où les propriétés élastiques sont plus "molles" qu'ailleurs dans la configuration. Notamment, il apparaît certaines zones qui, au contraire, résistent à la sollicitation avec des propriétés élastiques locales ayant tendance à s'opposer à la sollicitation. Ces parties, en revanche, possèdent une amplitude beaucoup plus faible, mais sont plus nombreuses que les zones "molles", tout en semblant être corrélées spatialement.

Nous avons vérifié les corrélations spatiales suscitées pour le champ de déplacement réduit $\delta\mathbf{u}_s$ à partir d'une fonction de corrélation scalaire normalisée $\langle \delta\mathbf{u}_s(r) \cdot \delta\mathbf{u}_s(0) \rangle$. Cette fonction de

⁹Nous rappelons qu'à force locale \mathbf{f}_s imposée, le problème est donc de chercher le champ de déplacement local $\mathbf{u}_s = \underline{M}_s^{-1} \cdot \mathbf{f}_s$, où \underline{M}_s^{-1} est un sous-élément de l'inverse de la matrice dynamique pour une position de la source. La méthode directe d'inversion locale sera développée dans la prochaine Section. 3.5.4.

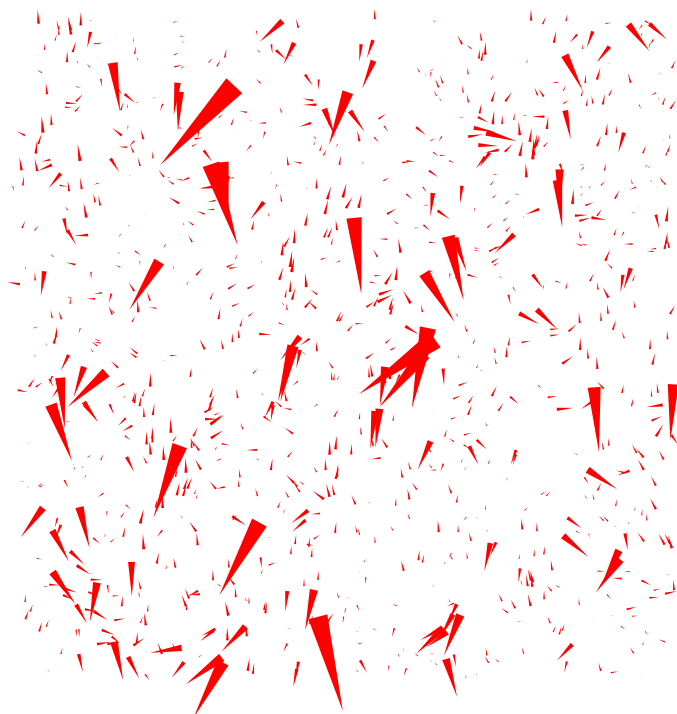


FIG. 3.41 – *Snapshot* des vecteurs déplacements $\delta\mathbf{u}_s \equiv \mathbf{u}_s - \langle \mathbf{u}_s \rangle$ des centres de masses des régions contenant la source d’application de la sollicitation dans le protocole I. La configuration utilisée comme référence pour chaque point d’application contient $N = 10000$ particules dans une cellule totalement périodique de taille $L = 104\sigma$. Le déplacement des centres de masses est représenté par un vecteur de taille variant avec l’amplitude des déplacements $\delta\mathbf{u}_s$. Le champ de vecteurs varie fortement en taille et direction avec des régions où les vecteurs semblent être corrélés.

corrélation est construite sur l’ensemble des paires de déplacements issues d’une même configuration, et moyennée sur un ensemble configurationnel. Au total, 4000 points de réponses contribuent à la fonction de corrélation scalaire présentée sur la Fig. 3.42. Nous nous attendons à ce que la fonction de corrélation normalisée $\langle \delta\mathbf{u}_s(r) \cdot \delta\mathbf{u}_s(0) \rangle / \langle \mathbf{u}_s^2 \rangle$ aux petites distances devienne constante puisque deux sources de diamètre fini (nous rappelons que $D = 4$) peuvent contribuer à la même zone. De même, cette fonction doit être constante pour des distances $r \approx L/2$ à cause des conditions aux limites périodiques liées au protocole I. Tel est le cas pour ces limites comme montré sur la Fig. 3.42 pour cette fonction de corrélation calculée avec l’ensemble de 4000 sources. De plus, nous remarquons sur cette figure qu’à des distances intermédiaires $D/2 \ll r \ll L/2$, la fonction de corrélation calculée peut être ajustée par une loi de puissance. En raison d’une statistique encore trop faible, l’exposant de puissance ne peut être fixé définitivement, néanmoins, nous constatons qu’un exposant égal à -1 est raisonnable. Notons qu’un tel exposant a déjà été rencontré sur la Fig. 3.6, p. 60 à 2D pour la fonction de corrélation du champ non-affine généré par une déformation macroscopique. Finalement, nous notons sur la Fig. 3.42 qu’un régime de coupure est plausible pour $b_{2D} \ll r \ll L/2$, régime motivé par l’existence de la longueur d’automoyennance b_{2D} . Néanmoins, une statistique plus grande est requise pour conclure, ainsi qu’une taille de système L , elle aussi plus grande.

Notons enfin, que cette étude ne nous a pas permis d’isoler des régions élastiques de taille finie du même ordre, par exemple, que la taille $b_{2D} = \xi_{2D}$, mais au contraire a mis en évidence l’existence de régions interfaciales aux propriétés élastiques locales plus “dures” ou plus “molles”. Étudier plus précisément ces régions à l’aide du protocole mis en oeuvre dans cette partie

serait sûrement un mauvais choix, tant les fluctuations des champs de déplacements des sources ne dépendent pas uniquement des éléments locaux de la matrice dynamique, mais au contraire d'un voisinage plus grand. La taille d'un tel voisinage est à déterminer. En principe de l'ordre de la taille du système, mais plus précisément de taille effective que nous allons essayer de quantifier à l'aide de la méthode implémentée par le protocole III p. 102, sur nos matériaux amorphes à 2D.

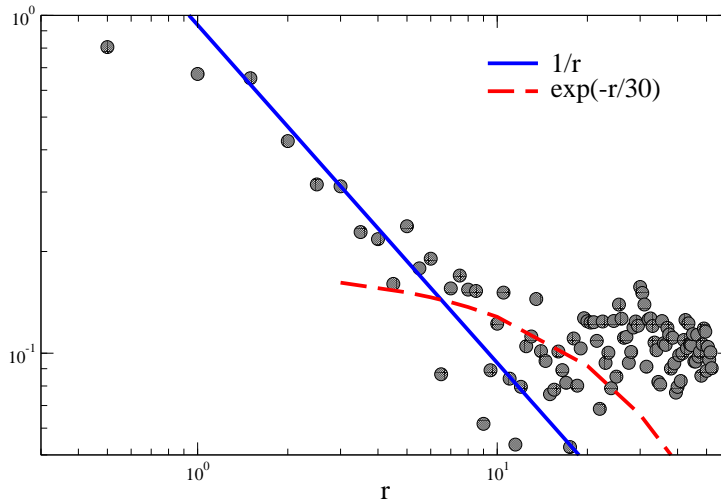


FIG. 3.42 – Fonction de corrélation spatiale $\delta \mathbf{u}_s \equiv \mathbf{u}_s - \langle \mathbf{u}_s \rangle / \langle \mathbf{u}_s^2 \rangle$ du bruit dans les déplacements des centres de masses $\delta \mathbf{u}_s \equiv \mathbf{u}_s - \langle \mathbf{u}_s \rangle$, avec r la distance entre deux points de source appartenant à la même configuration. La moyenne est effectuée sur 4000 points de sources dans le protocole I. Comme indiqué par les lignes en gras, la fonction de corrélation décroît comme l'inverse de la distance r pour $D/2 \ll r \ll L/2$. Celle-ci devient constante pour des distances plus petites ou plus grandes. Nous suspectons une coupure de type exponentielle comme indiquée par la ligne en pointillés, mais la taille de nos systèmes est encore trop petite pour conclure et l'ensemble de 4000 points insuffisant.

3.5.4 Résultats pour un système à bords topologiques à 2D (protocole III)

Comme présenté dans la précédente Section. 3.5.3, le calcul des fluctuations des déplacements de sources de sollicitations ponctuelles dans le problème de la caractérisation des propriétés élastiques, peut être traité directement par la méthode d'inversion de la matrice dynamique. Néanmoins, avec la taille de nos systèmes, une telle inversion est trop coûteuse en temps de calcul. Aussi avons-nous contourné ce problème par une méthode par récurrence d'inversion successives de sous-éléments de matrices associés à des degrés de libertés topologiques, méthode qui possède en plus l'intérêt de s'adapter à l'étude précédente, ceci afin d'estimer la taille des régions responsables du bruit dans les déplacements des sources. Pour ce faire, il est nécessaire de renuméroter et regrouper les particules en couches topologiques centrées sur la source

d'application de la sollicitation. Nous nommons n_0 , le nombre de particules incluses dans le disque source de diamètre D . Soit n_1 le nombre de particules interagissant directement avec les n_0 particules, alors par définition, les n_1 particules sont comprises dans la première couche topologique, les n_2 particules qui interagissent directement avec les n_1 particules sont, elles, incluses dans la deuxième couche topologique, et ainsi de suite. Notons qu'il n'existe aucune interaction directe entre les n_2 particules de la deuxième couche topologique et les n_0 du disque source. Et le nombre de particules par couche, et le rayon R moyen de la couche de particules fixées autour de la source, augmentent linéairement avec le rang topologique par rapport à la source. L'épaisseur d'une couche topologique est de l'ordre de 3σ (cf. Fig. 2.3, p. 18). Finalement, la dernière couche topologique contenant n_l particules, nous fixons toutes les positions des $N - (n_0 + n_1 + \dots + n_l) > 0$ particules restantes. Cette méthode de reclassement en couches successives permet alors d'étudier l'effet de degrés de libertés additionnels quand de plus en plus de couches topologiques sont autorisées à relaxer, insufflant des degrés de libertés supplémentaires au système. Cette méthode n'est alors rien d'autre qu'une méthode d'inversion de la matrice dynamique.

Pour simplifier ici le classement topologique, nous avons choisi $n_0 = 1$, ce qui en utilisant la Fig. 3.34 nous permet de choisir une force d'amplitude un pour rester dans le régime de réponse linéaire élastique. Le cas particulier de réponse de la source avec toutes les autres particules fixées ($l = 0$) est directement relié à l'inverse des éléments diagonaux de la matrice dynamique, eux-mêmes liés aux contraintes gelées t_{ij} et aux raideurs c_{ij} (cf. Éq. (3.17) et (3.18)) pour (i, j) dans la couche $l = 0$. Pour $l > 0$, le déplacement \mathbf{u}_s de la source peut être calculé par récurrence en écrivant les équations d'équilibre des particules libres. Par exemple, pour $l = 2$, les $2 \times (n_0 + n_1 + n_2)$ équations d'équilibre dans les deux directions x et y conduisent à :

$$\mathbf{f}_s = \left[\underline{\underline{\mathbf{M}}}_{n_0 \times n_0} - \underline{\underline{\mathbf{M}}}_{n_0 \times n_1} \cdot \left(\underline{\underline{\mathbf{M}}}_{n_1 \times n_1} - \underline{\underline{\mathbf{M}}}_{n_1 \times n_2} \cdot \underline{\underline{\mathbf{M}}}_{n_2 \times n_2}^{-1} \cdot \underline{\underline{\mathbf{M}}}_{n_2 \times n_1} \right)^{-1} \cdot \underline{\underline{\mathbf{M}}}_{n_1 \times n_0} \right] \mathbf{u}_s \quad (3.63)$$

où $\underline{\underline{\mathbf{M}}}_{n_i \times n_j}$ est la matrice de taille $(dn_i) \times (dn_j)$ avec $d = 2$, contenant tous les coefficients de la matrice dynamique qui relie les particules de la couche i avec celles de la couche j . À l'aide de l'Éq. 3.63, le rapport u_s/f_s entre la composante verticale du déplacement de la source et la force verticale appliquée est alors directement calculable via les coefficients de la matrice dynamique.

Sur la Fig. 3.43, la composante verticale du déplacement u_s de la source est présentée en fonction du diamètre moyen $2R$ de la région sphérique centrée sur la source et qui contient l'ensemble des particules "autorisées" à répondre à la sollicitation. Sur cette figure, les symboles vides correspondent au déplacement moyen $\langle u_s \rangle / f_s$, et les symboles pleins aux fluctuations $\langle \delta u_s^2 \rangle^{1/2} / f_s$. Les symboles carrés dans le même code de remplissage, sont ceux issus des réponses mesurées dans le cas du protocole I (Section. 3.5.3). Notons que la réponse de la source dépend de D pour tous les diamètres topologiques $2R$ considérés. Ainsi, pour que la comparaison entre les données issues du protocole I et celles issues du protocole III soit possible, les données du protocole I (pour lesquelles $D = 4$) ont été remises à l'échelle.

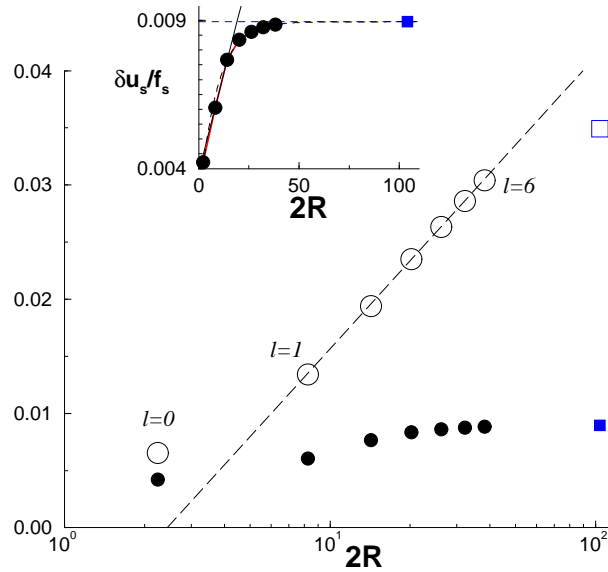


FIG. 3.43 – Composante verticale du déplacement du centre de masse de la source d’application de la sollicitation ponctuelle pour une force f_s , en fonction de la taille $2R$ du système. Les symboles ouverts correspondent au déplacement moyen $\langle u_s \rangle / f_s$, et les symboles pleins aux fluctuations $\langle \delta u_s^2 \rangle^{1/2} / f_s$. Les cercles sont pour les données à contraintes topologiques avec R le rayon moyen des particules autorisées à répondre à la sollicitation, tandis que les carrés correspondent aux données issues du traitement numérique de la Section. 3.5.3 pour le protocole I. Le déplacement moyen croît logarithmiquement avec la taille du système comme $\langle u_s \rangle / f_s \approx \log(2R/D)$ en accord avec la théorie continue de l’élasticité. **Insert :** les fluctuations saturent pour une distance de l’ordre de $b_{2D} = 30$.

Nous montrons, sur la Fig. 3.43, que le déplacement moyen augmente logarithmiquement avec la taille du système comme $\langle u_s \rangle / f_s \approx 0.011 \log(2R/D)$, résultat en accord qualitatif avec la théorie continue de l’élasticité. Notons que cet accord est déjà valable à partir de la première couche $l = 1$, i.e. pour une couche topologique de n_1 particules autorisées à répondre à la sollicitation. Ainsi, même si le cas $l = 0$ est insuffisant, les modules élastiques moyens peuvent être obtenus pour un voisinage n_1 en connection avec n_0 , c’est-à-dire pour un petit nombre de particules dans un système de petite taille. D’autre part, comme montré en insert de la Fig. 3.43, les fluctuations saturent à de grandes distances de l’ordre de $b_{2D} = 30$ correspondant à la couche $l = 6$. Ceci montre qu’à des tailles de systèmes de l’ordre de la longueur *d’automoyennance*, les fluctuations deviennent indépendantes de la taille du système. Ainsi, pour des systèmes de tailles plus grandes, b_{2D} détermine la taille des régions responsables du bruit dans le champ de déplacement de la source.

Dans cette partie, nous avons implémenté une expérience numérique de réponse à une sollicitation ponctuelle de nos matériaux amorphes à 2D et 3D. Nous avons ainsi mesuré, et les contraintes incrémentales, et les champs de déplacements générés par l’application d’une telle sollicitation. Dans les différents protocoles numériques élaborés pour étudier le problème de la

réponse à une sollicitation ponctuelle, nous nous sommes attachés à étudier uniquement le régime de réponse linéaire élastique. Les protocoles numériques mis en oeuvre ont fait intervenir différents types de conditions aux limites ainsi qu'un traitement direct de l'équation d'Euler-Lagrange linéarisée avec terme source, i.e. par la matrice dynamique (protocole III), aussi bien que par une minimisation directe de l'Hamiltonien total (protocoles I et II).

Nous avons démontré que les contraintes moyennes et les champs de déplacements sont convenablement décrits par la théorie continue élastique isotrope à 2D, et ce y compris pour des systèmes de petites tailles (cf. Fig. 3.43) ou proche du point d'application de la sollicitation (cf. Fig. 3.35). À l'inverse, aussi bien à 2D qu'à 3D, de grandes fluctuations de contraintes (et donc de déplacements), décroissant exponentiellement avec la distance à la sollicitation, ont été observées au voisinage de la source. À 2D, la longueur caractéristique de décroissance des fluctuations d'échantillons en échantillons est estimée à $b_{2D} = 30\sigma$, soit du même ordre que la longueur caractéristique de corrélation des hétérogénéités élastiques ξ_{2D} responsables de la non-applicabilité de la théorie continue élastique pour la description des modes de vibrations dans nos matériaux amorphes à 2D. Cette distance $b_{2D} \approx \xi_{2D}$ est alors associée à la longueur *d'automoyennance* au-delà de laquelle le désordre devient non-pertinent pour la description du système en terme de continuum élastique. De la même manière, les fluctuations des champs de déplacements du centre de masse des sources deviennent indépendant de la taille L du système pour $L = 2R \gg b_{2D}$. À 3D, un comportement identique de celui à 2D pour la décroissance des fluctuations de contraintes d'échantillons en échantillons est obtenu, la longueur de décroissance étant de l'ordre de $b_{3D} = 23\sigma$. Là aussi, cette longueur correspond à la longueur de corrélations des hétérogénéités élastiques $\xi_{3D} = 23\sigma$ définissant une limite inférieure de taille de systèmes pour l'application de la théorie continue de l'élasticité isotrope dans les matériaux amorphes. Comme à 2D, la longueur $b_{3D} \approx \xi_{3D}$ est associée à la longueur *d'automoyennance*. Nous pensons que les longueurs caractéristiques b et ξ à 2D et 3D expriment le même fait physique. À savoir l'existence d'hétérogénéités élastiques de taille caractéristique $\Xi_d \equiv 2(d-1)^{-1}\xi$ où $d \neq 1$ est la dimension¹⁰ et $\xi \approx 20\sigma$, taille pour laquelle les modes de vibrations correspondant à des longueurs d'ondes plus grandes que Ξ_d , sont correctement décrits par la théorie continue élastique isotrope, tandis que ceux correspondant à des longueurs d'ondes plus petites que Ξ_d , ne sont plus descriptibles en termes d'ondes planes propagatives. Ainsi, pour des tailles de systèmes plus grandes que Ξ_d , le désordre est non-pertinent et le matériau amorphe considéré peut être décrit comme un continuum élastique. En revanche, dès que la taille du système s'approche de Ξ_d , l'effet des hétérogénéités élastiques devient pertinent, et il faut tenir compte des fluctuations élastiques locales pour décrire correctement le matériau. D'autre part, comme nous l'avons relevé, une meilleure statistique est nécessaire aussi bien que des tailles de systèmes plus grandes $L/2 \gg \Xi_d$, pour décrire convenablement les distributions à 2D et 3D des contraintes, ainsi que le comportement de la fonction de corrélation de la Fig. 3.42 à 2D et notamment la loi de puissance qui semble apparaître.

¹⁰La notation utilisée ici pour Ξ_d est uniquement par convenance et n'implique aucune loi d'échelle.

3.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats de simulations numériques effectuées sur des verres modèles Lennard-Jones à 2D et 3D, ainsi que sur des verres de silice, résultats obtenus à partir d'expériences numériques visant à comprendre les propriétés mécaniques et vibrationnelles de ces matériaux. Nous nous sommes attachés à étudier des verres à température nulle, pour lesquels la densité a été choisie de manière à ce que la pression hydrostatique de ces matériaux à cette température, soit la plus proche possible de zéro. Les propriétés mécaniques de nos verres modèles ont été abordées par l'application de déformations macroscopiques d'élongation et de cisaillement (uniquement à 2D pour les Lennard-Jones), aussi bien que par une approche numérique dérivée de la technique expérimentale de nano-indentation appliquée à nos verres Lennard-Jones. Les propriétés vibrationnelles ont, quant à elles, été étudiées dans nos verres de type Lennard-Jones par diagonalisation de la matrice dynamique dans le régime des basses fréquences à 2D et 3D, et pour l'obtention d'une grande partie du spectre de vibration à 2D. À 3D, l'obtention du spectre de vibration dans sa totalité a été traitée par l'obtention de la fonction d'autocorrélation des vitesses à très basse température, et en calculant consécutivement sa transformée de Fourier. Une étude spécifique à 2D a été développée afin d'obtenir un grand nombre de vecteurs propres de vibrations par diagonalisation de la matrice dynamique, ce, dans le but d'étudier spécifiquement la nature des ondes constituant le régime de Pic Bosen.

Ces différentes études nous ont permis de montrer en premier lieu que les coefficients élastiques de Lamé dans nos verres de Lennard-Jones, estimés par la matrice dynamique sont différents des mêmes coefficients élastiques "réels" obtenus après relaxation des configurations soumises à l'application d'une déformation macroscopique. L'estimation théorique à partir des coefficients de la matrice dynamique supposant un champ de déplacement des atomes de type affine à toutes les échelles, l'écart dans les deux méthodes d'estimations des coefficients de Lamé révèle l'existence d'un champ non-affine stockant une quantité finie d'énergie aussi bien à 2D, qu'à 3D dans nos verres modèles Lennard-Jones, ainsi que dans des verres modèles de silice. Une inspection détaillée de ce champ non-affine, qui affecte principalement la réponse en cisaillement, montre que ce champ est corrélé sur des distances bien supérieures à la distance interatomique, distance qui constitue la limite inférieure au traitement continu élastique. Ces longueurs de corrélations dans nos verres Lennard-Jones ont été estimées à 30 – 40 distances interatomiques à 2D, à 23 distances interatomiques à 3D, et à 20 Å dans la silice. En considérant les transformées de Fourier des parties rotationnelles et longitudinales ainsi qu'une fonction de corrélation scalaire du champ non-affine, nous avons démontré la nature rotationnelle de ce champ, corroborant les représentations visuels que nous en donnions.

D'autre part, le traitement du problème de la réponse à une sollicitation ponctuelle de nos verres Lennard-Jones, nous a permis de mettre en évidence l'existence de zones élastiques plus rigides que d'autres, corrélées à longue portée, tout comme la fonction de corrélation scalaire du champ non-affine suscitée. Une étude à 2D adaptée à la caractérisation des tailles de ces zones nous a alors montré que les fluctuations des champs de déplacements des centres de masses des points d'application de la sollicitation devenaient indépendantes de la taille des systèmes quand celle-ci était plus grande que la longueur de corrélation du champ non-affine à 2D. Cette étude nous a mené à conclure que les distances de corrélations des champs non-affines à 2D, et

par prolongement à 3D, étaient intrinséquement liées à la tailles des hétérogénéités élastiques dans nos verres Lennard-Jones. Aussi, l'étude des fluctuations de contraintes d'échantillons en échantillons nous a montré que celles-ci décroissaient exponentiellement avec la distance à la source de sollicitation, et ce, avec une longueur caractéristique donnée par les longueurs de corrélations du champ non-affine, i.e. des hétérogénéités élastiques.

Ainsi, ces diverses études sur les propriétés mécaniques élastiques nous ont-elles permis de mettre en évidence l'existence de structures rotationnelles de la taille des hétérogénéités élastiques, structures de taille caractéristique $\Xi_d = 2(d-1)^{-1}\xi$ où $d \neq 1$ est la dimension et $\xi \approx 20\sigma$, et ceci aussi bien dans nos verres de Lennard-Jones, que dans des verres modèles de silice pour lesquels $\Xi_3 \approx 20 \text{ \AA}$. Grâce à l'étude de la réponse à une sollicitation ponctuelle des verres Lennard-Jones, cette longueur Ξ_d est associée à la longueur caractéristique de pertinence du désordre au-dessus de laquelle un traitement continu élastique de nos matériaux amorphes est possible. Pour cette raison, cette longueur a été nommée "longueur *d'automoyennance*".

L'étude sur les propriétés vibrationnelles des verres de Lennard-Jones nous a montré que les modes de vibrations sont fortement affectés par l'existence des hétérogénéités élastiques. Ainsi, la théorie continue de l'élasticité est-elle inappropriée pour décrire le spectre de vibration des solides amorphes lorsque la taille de ceux-ci se situe en-dessous de la longueur *d'automoyennance*, aussi bien que lorsque la longueur d'onde des modes de vibrations se situe en-dessous de cette longueur caractéristique. L'étude en loi d'échelle que nous avons effectuée à 2D et 3D montre que la longueur de corrélation des hétérogénéités élastiques est indépendante du mode de vibration et de la taille du système considéré. De plus, de cette étude, il apparaît que les modes propres de longueur d'onde plus petite que la longueur *d'automoyennance* possèdent des fréquences propres de vibrations surestimées par la théorie continue de l'élasticité, dont la conséquence réside en un excès de modes de vibrations dans la région des basses fréquences par rapport à la prédiction continue de Debye. L'analyse des densités d'états de modes de vibrations à 2D et 3D montre un tel excès, le Pic Boson étant localisé au bord du régime non-affine caractérisé par la fréquence associée à la longueur *d'automoyennance*. Un tel résultat a aussi été montré dans le cas des verres de silice. D'autre part, l'analyse à 2D des vecteurs propres de vibrations a montré que le Pic Boson constitue une transition entre un régime où les ondes planes sont faiblement diffractées par la présence d'inhomogénéités dans les vecteurs propres, et un autre régime de diffraction forte pour ces ondes. Nous avons de plus montré qu'aucune localisation n'apparaissait du moins à l'échelle de nos cellules de simulations, conjecturant que celle-ci ne pouvait apparaître qu'en fin de spectre de vibration. Dans le régime propagatif de type ondes planes, la taille caractéristique des inhomogénéités dans les vecteurs propres est du même ordre que la longueur *d'automoyennance* et est indépendante du mode considéré. Cette indépendance disparaît quand la longueur d'onde des modes s'approche de la longueur *d'automoyennance*. Le mécanisme mis en jeu dans ce changement de comportement n'a pu être identifié, mais il est possible qu'il soit dû à l'interaction des ondes planes avec des modes à énergie nulle non-propagatifs (modes mous...).

L'ensemble des travaux que nous avons effectués sur les modes de vibrations dans nos matériaux amorphes nous renseigne donc sur la nature collective des modes constituant le Pic Boson, la longueur de corrélation de ces mouvements collectifs étant donnée par la longueur *d'automoyennance*. Finalement, nous insistons sur le fait que le même type de comportement

apparaît, en ce qui concerne l'existence d'un champ non-affine et de son implication dans les propriétés mécaniques et vibrationnelles, dans un verre fragile de Lennard-Jones, comme dans un verre dur comme SiO_2 .

CHAPITRE 4

DÉPENDANCE EN PRESSION

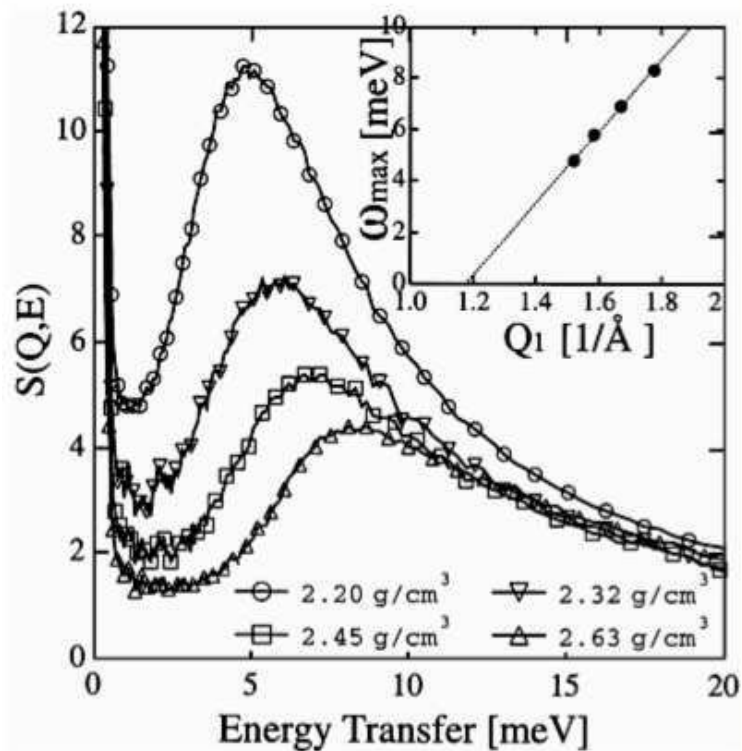
Comme nous l'avons développé dans le Chap. 3 précédent, une des propriétés caractéristiques des verres réside dans la présence d'un maximum dans la partie basse fréquence du spectre de diffusion anélastique. Ce maximum, i.e. pic Boson, est apparenté à la présence d'un maximum dans le rapport $g(\omega)/\omega^{d-1}$, où d est la dimension et $g(\omega)$ est la densité d'états de modes de vibration. Ce pic Boson montre alors un excès de basses fréquences par rapport à la prédiction de Debye pour les ondes sonores. Ce pic est notamment observé dans les expériences de spectroscopie Raman, aussi bien que dans les expériences de diffusion anélastique de neutrons, dans l'intervalle de fréquences [0.5, 2] THz, et se manifeste aussi dans la dépendance en température de la chaleur spécifique.

L'interprétation de l'existence de ce pic Boson fait appel à la connaissance de la nature des modes de vibration constituant $g(\omega)$ notamment dans le domaine des fréquences suscitées. Celui-ci est souvent associé à l'influence du désordre dans les matériaux amorphes sur les modes de vibration phononiques, influence dont l'effet fait intervenir des mécanismes encore mal compris. Ainsi, comme discuté dans le chapitre précédent, bon nombre d'interprétations théoriques ont mis en oeuvre différents types de désordre (topologique, positionnel, constantes de couplages...) afin d'expliquer l'émergence d'un tel phénomène vibrationnel.

Il est évident que l'effet d'une contrainte extérieure telle que la pression hydrostatique peut influencer sur la nature des interactions du désordre avec les modes de vibration, et constitue, entre autres, un test des modèles théoriques développés pour la compréhension de l'origine du pic Boson. C'est dans cet esprit qu'un certain nombre de travaux théoriques et numériques [66, 71, 68, 69, 70, 79] comme expérimentaux [64, 65, 67, 72, 73, 177, 178, 179, 180, 181] se sont attachés à étudier l'effet d'une telle contrainte sur les propriétés statiques et vibrationnelles de plusieurs types de matériaux vitreux. Citons par exemple le cas de la silice SiO_2 , pour laquelle une quantité de travaux se sont par exemple tournés vers la caractérisation sous l'effet de la densification des propriétés structurelles via l'étude du facteur de structure $S(\mathbf{Q})$. Il est en effet de notoriété que ce verre "dur" au sens de C.A. Angell [29], pouvant être assimilé à un verre sur réseau dont la structure est constituée par des tétraèdres SiO_4 joints par leurs sommets, possède un comportement particulier sous densification. En effet, il a été montré, par exemple, qu'à température ambiante, ce verre comprimé à des pressions ≈ 12 GPa exhibe une augmentation de densité de l'ordre de 20%, effet dû à l'augmentation avec la pression du nombre de coordination moyen autour des atomes Si [64, 68, 74]. Dans ce type de verre, notamment, la modification de

coordination pose la question de l'évolution du pic Boson sous densification, d'autant plus si ce pic Boson est réellement corrélé à la structure du désordre dans ces matériaux. De tels travaux ont été réalisés sur des verres de silice SiO_2 [66, 64, 68], sur des verres GeO_2 [72, 73], des verres de poly(butadiène) [65], du polystyrène amorphe [75]. Ces études montrent un déplacement vers les hautes fréquences du pic Boson ainsi qu'une diminution de son intensité avec l'augmentation de la pression comme montré sur la Fig. 4.1 tirée de [64].

FIG. 4.1 – Évolution du facteur de structure dynamique $S(Q, \omega)$ en fonction de ω pour différentes densités d'un verre de silice, lors d'une expérience de diffusion anélastique de neutrons effectuée sur des échantillons de SiO_2 Suprasil-F30 densifiés par une méthode de compression isotropique. Les $S(Q, \omega)$ sont mesurées par intégration des Q de 1 à 7 \AA^{-1} et convenablement normalisées. Le pic Boson apparaît comme se déplaçant vers les plus hautes fréquences sous densification, avec une diminution de l'amplitude du facteur de structure dynamique. Figure tirée de Inamura *et al.* [64].



Dans nos verres de Lennard-Jones, nous avons montré que le pic Boson était bien relié à l'existence d'hétérogénéités élastiques de tailles beaucoup plus grandes que la distance interparticulaire. Ces hétérogénéités perturbent la propagation des ondes élastiques lorsque la longueur d'onde de celles-ci tend vers la taille caractéristique des hétérogénéités, le pic Boson se situant à une transition entre un régime de diffraction faible des ondes par les inhomogénéités et un régime de diffraction forte. Comme nous l'avons montré, l'existence des hétérogénéités élastiques conduit à des effets de taille finie apparaissant notamment sur le spectre vibrationnel (Fig. 3.14 p. 75, et Fig. 3.15 p. 76), comme sur les distributions des contraintes gelées t_{ij} (Fig. 2.5 p. 22) ou bien des éléments de sous-matrices blocs hors-diagonale m_{ij} (Fig. 2.6 p. 23), lorsque la taille des systèmes considérés est plus petite que la taille des hétérogénéités élastiques. D'autre part, ces hétérogénéités élastiques apparaissent dans l'écart au champ de déplacement affine généré par l'application d'une déformation macroscopique, et sont responsables d'une estimation erronée des coefficients élastiques prédits par des méthodes supposant des déplacements affines des atomes à toutes les échelles.

S'il est de plus en plus courant d'associer l'existence des hétérogénéités élastiques dans la

limite de température nulle à l'histoire des hétérogénéités dynamiques supposées responsables du ralentissement critique de la transition vitreuse [54], l'analogie apparaît aussi lorsqu'il s'agit de développer des méthodes théoriques pour l'estimation des coefficients élastiques, méthodes tenant compte de termes fluctuants dépendant de la température. Il semblerait alors que dans la limite de température nulle, ces termes fluctuants seraient remplacés par les fluctuations élastiques responsables du champ non-affine [110, 116]. Ici se situe l'enjeu. Si la taille de ces hétérogénéités est une conséquence du désordre positionnel, l'influence de la pression extérieure sur ces tailles caractéristiques se pose, à savoir, quelle est la variation des ξ_{2D} et ξ_{3D} avec la pression P , et quel est l'effet de la variation putative de ces longueurs sur le pic Boson.

Dans ce qui suit, nous allons tâcher de répondre à ces différentes questions. Pour cela, nous allons tout d'abord quantifier l'effet de la pression sur les propriétés inhérentes au désordre positionnel dans nos matériaux, i.e. structure du matériau, état de contrainte à température nulle et contribution des contraintes gelées. Puis nous utiliserons la même approche que celle développée dans le Chap. 3 Section. 3.2, ceci afin de déterminer les propriétés mécaniques de nos matériaux en fonction de la pression. Cette étude nous permettra alors de caractériser l'évolution sous pression du champ non-affine. Ce dernier point nous amènera à traiter du problème des modes de vibration dans nos verres à 2D et 3D en fonction de la pression, puis nous effectuerons en dernier lieu une étude dans le même esprit que celle de la Section. 3.3.3 du Chap. 3 à 2D sur les vecteurs propres de vibration.

4.1 Protocoles numériques et propriétés de l'état à $T = 0$

Les protocoles numériques utilisés pour l'étude de dépendance en pression des propriétés mécaniques et vibrationnelles de nos matériaux amorphes modèles, sont relativement proches de ceux utilisés jusqu'à présent. Comme présenté dans la Section. 2.2.1 p. 15, le paramètre de contrôle de la pression hydrostatique réside dans la donnée de la densité ρ de nos systèmes. Ainsi, à 2D comme à 3D, la variation de pression est obtenue par une variation de densité pour un nombre de particules fixé à $N = 10000$ à 2D et à $N = 171500$ à 3D. Dans le cas bidimensionnel, un protocole de refroidissement de type "lent" a été utilisé, tandis qu'à 3D, seul le type de refroidissement "rapide" a été implémenté, le refroidissement "lent" dans ce cas induisant un coût de calcul trop important pour cette étude de dépendance en pression.

Nous avons résumé dans le Tab. 4.1 quelques unes des densités utilisées à 2D, densités variant de $\rho = 0.873$ à $\rho = 1.384$, auxquelles nous avons associé la valeur moyenne de la pression hydrostatique à $T = 0$, moyenne effectuée à 2D pour toutes les densités, sur un ensemble de 10 configurations. À 3D, le coût en temps de calcul ne nous a pas permis d'effectuer une analyse statistique d'ensemble, les pressions hydrostatiques associées à chaque état de densité à $T = 0$ étant obtenues pour une seule configuration par densité. Dans tout ce qui suit, nous utiliserons sur les figures que nous présenterons, soit la pression, soit la densité, faisant référence au Tab. 4.1 en ce qui concerne les conversions $P \leftrightarrow \rho$.

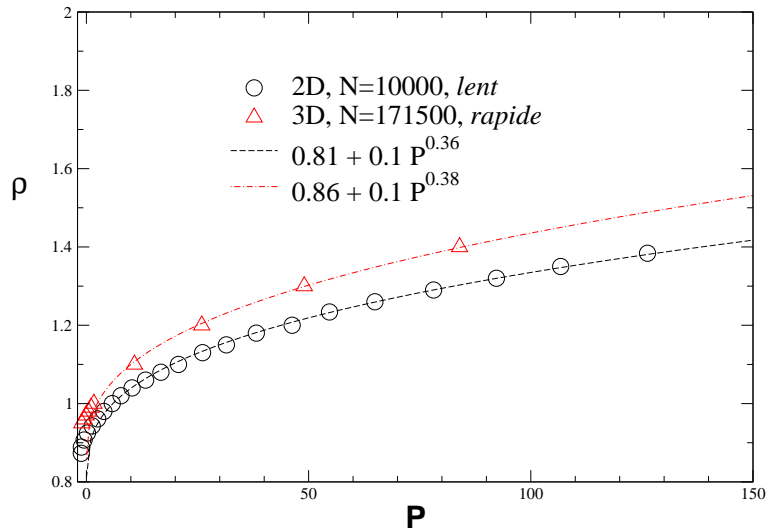
Nous avons représenté sur la Fig. 4.2, la dépendance en pression hydrostatique de la densité dans l'état final à $T = 0$ pour les systèmes à 2D contenant $N = 10000$ particules obtenus par refroidissement "lent" et à 3D, contenant $N = 171500$ particules générés par un refroidissement "rapide". Comme discuté plus haut, les pressions sont moyennées à 2D sur un ensemble de 10

2D, $N = 10000$, "lent"			3D, $N = 171500$, "rapide"		
ρ	L/σ	$\langle P \rangle$	ρ	L/σ	P
0.873	107	-1.161	0.95	56.5172	-1.041
0.889	106	-1.144	0.96	56.3202	-0.506
0.907	105	-0.524	0.97	56.126	-0.099
0.925	104	0.228	0.98	55.9344	0.454
0.961	102	2.534	0.99	55.7454	1.041
1.0	100	5.811	1.0	55.559	1.693
1.1	95	20.717	1.1	53.8216	10.811
1.2	91	46.291	1.2	52.283	25.957
1.29	88	78.120	1.3	50.9066	49.023
1.384	85	126.259	1.4	49.6644	83.977

TAB. 4.1 – Pression hydrostatique moyenne à 2D et 3D à $T = 0$ en fonction de la densité pour des systèmes contenant $N = 10000$ particules à 2D, et $N = 171500$ particules à 3D. À 2D, seules 10 densités ont été présentées sur les 23 disponibles, les densités $\rho = 0.873$ et $\rho = 1.384$ constituant les densités extrêmes. Nous rappelons en en-tête de ce tableau le type de protocole utilisé à 2D et 3D.

configurations par densité, tandis qu'à 3D, seule une configuration par densité a été utilisée. Là-aussi, cette figure fera référence en terme de conversion $P \leftrightarrow \rho$.

FIG. 4.2 – Dépendance en pression de la densité dans l'état de température nulle pour les systèmes à 2D obtenus par un refroidissement "lent" et à 3D par un refroidissement "rapide". À 2D, les pressions ont été moyennées sur un ensemble de 10 configurations par densité, tandis qu'à 3D, une seule configuration par densité a été utilisée. Nous remarquons dans le cas 3D, que les pressions sont toujours plus élevées qu'à 2D pour le protocole "lent", en accord avec les résultats présentés sur le Tab. 2.1 p. 19.



La conséquence de l'état de pression hydrostatique sur l'état structural a été étudiée en premier lieu par la donnée de la fonction de distribution radiale $g(\mathbf{r})$ (Éq. (2.10) p. 17). Cette fonction, comme nous l'avons vu dans la Section. 2.2.2, nous renseigne quant à la structure

amorphe, notamment par la donnée des positions moyennes des couches de voisins ainsi que par l'amplitude de la population de ces couches, i.e. l'émergence éventuelle d'une structuration. L'effet de la pression sur l'état structural a été représenté sur la Fig. 4.3, sur laquelle, la fonction $g(\mathbf{r})$ a été tracée pour différentes densités à 2D (figure de gauche) et à 3D (figure de droite) dans l'état de température nulle. Aussi bien à 2D qu'à 3D, les fonctions $g(\mathbf{r})$ pour chaque densité ont été calculées pour une seule configuration. L'effet de la pression hydrostatique sur les structures amorphes des matériaux à 2D et 3D apparaît par un déplacement des couches de particules voisines vers les plus petites distances, sans toutefois modifier la structure amorphe du matériau pour autant. En effet, nous remarquons que pour toute densité à 2D aussi bien qu'à 3D, le comportement des fonctions de distribution radiale $g(\mathbf{r})$ montre une structuration typique d'un état amorphe étant donnée la température nulle à laquelle celles-ci ont été mesurées. Cet effet de déplacement vers les plus petites distances lié à l'augmentation de la pression est quantifié en insert des figures gauche et droite, où nous avons présenté l'évolution de la position du premier pic de Bragg dans le facteur de structure (Éq. (2.11) p. 18) en fonction de la pression (cercles vides) et de la densité (carrés vides). Rappelons que $q_{max} = 2\pi/r_1$ où r_1 est la position de la première couche de voisins, i.e. premier pic, apparaissant sur les fonctions $g(\mathbf{r})$ représentées sur la Fig. 4.2. Sur cette figure, nous remarquons alors que la variation de la position de q_{max} avec la densité est linéaire, comme observé par exemple dans le cas de la silice [64].

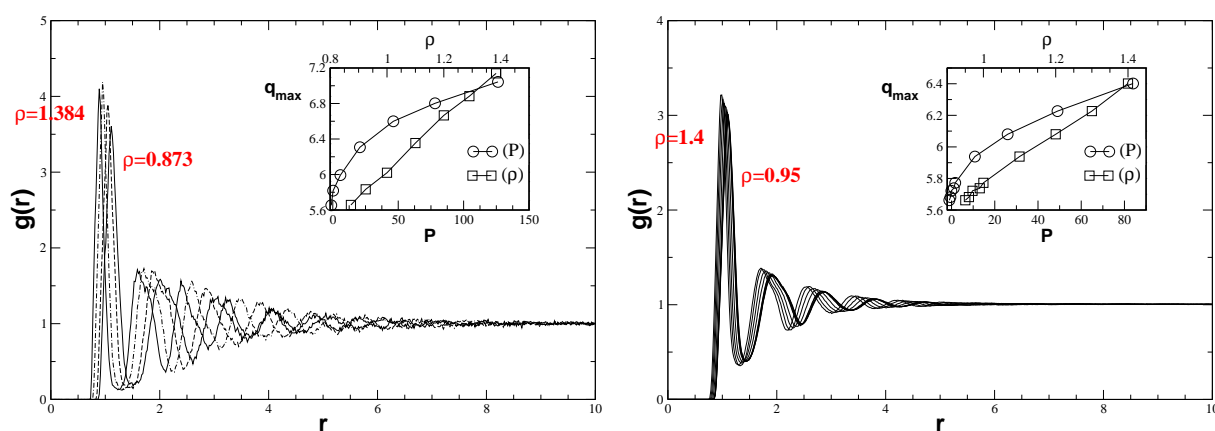


FIG. 4.3 – Fonctions de distribution radiale $g(\mathbf{r})$ à $T = 0$ en fonction de la densité. **Gauche :** à 2D, pour différentes densités $\rho = 0.873, 1.0, 1.2,$ et 1.384 , de la droite vers la gauche, et $N = 10000$ particules. Nous voyons qu'avec l'augmentation de la densité, i.e. pression, les pics de premiers voisins se déplacent vers les plus petites distances tout en conservant la structure amorphe. Insert : variation avec la pression (cercles) et la densité (carrés) de la position du premier pic de Bragg q_{max} dans le facteur de structure. Nous remarquons la dépendance linéaire de q_{max} avec la densité ρ . **Droite :** à 3D, pour les densités $\rho = 0.95, 0.96, 0.97, 0.99, 1.0, 1.1, 1.2, 1.3,$ et 1.4 , de la droite vers la gauche. Comme à 2D, la structure amorphe est inchangée avec un déplacement des couches de voisins vers les petites distances avec l'augmentation de la densité. Insert : variation de la position du premier pic de Bragg du facteur de structure $S(\mathbf{q})$ avec la pression et la densité, dans le même code de représentation qu'à 2D. Là aussi, une dépendance linéaire de q_{max} avec ρ est observée.

Comme nous l'avons mentionné en introduction de ce chapitre, l'existence des hétérogénéités élastiques est inhérente à l'existence d'un désordre positionnel, lui-même inférant sur les distributions des forces gelées $t_{ij} \equiv \partial\Phi(r_{ij})/\partial r_{ij}$ et constantes de raideurs $c_{ij} \equiv \partial^2\Phi(r_{ij})/\partial r_{ij}^2$. L'importance des contraintes gelées sur les propriétés élastiques et vibrationnelles a été abordée dans les Chap. 2 et 3. En outre, nous avons montré que si leur rôle était de maintenir un équilibre local dans nos matériaux amorphes fortement désordonnés, leur unique contribution ne générerait pas une "nouvelle" physique, et par conséquent ces contraintes gelées ne pouvaient être tenues pour responsables des propriétés propres aux matériaux amorphes. Ceci est encore mis en évidence dans le Tab. 4.2, où nous voyons encore très clairement que quelle que soit la densité, aussi bien à 2D qu'à 3D, les $\langle r_{ij}^2 c_{ij} \rangle \gg \langle r_{ij} t_{ij} \rangle$, les contraintes gelées ayant une contribution moindre à l'état à température nulle que les raideurs. Notons, sur ce tableau, que les densités pour lesquelles les $\langle r_{ij} t_{ij} \rangle > 0$ correspondent à des états à $T = 0$ à pression $P < 0$ (cf. Tab. 4.1).

2D, $N = 10000$, "lent"				3D, $N = 171500$, "rapide"			
ρ	L/σ	$\langle r_{ij} t_{ij} \rangle$	$\langle r_{ij}^2 c_{ij} \rangle$	ρ	L/σ	$\langle r_{ij} t_{ij} \rangle$	$\langle r_{ij}^2 c_{ij} \rangle$
0.873	107	0.523	23.084	0.95	56.5172	0.140	19.183
0.889	106	0.384	25.408	0.96	56.3202	0.067	20.3675
0.907	105	0.158	29.078	0.97	56.126	0.013	21.244
0.925	104	-0.095	33.224	0.98	55.9344	-0.052	22.297
0.961	102	-0.719	43.261	0.99	55.7454	-0.13	23.533
1.0	100	-1.613	57.3276	1.0	55.559	-0.205	24.758
1.1	95	-4.634	103.85	1.1	53.8216	-1.094	38.767
1.2	91	-8.623	163.302	1.2	52.283	-2.25	56.41
1.29	88	-13.466	233.759	1.3	50.9066	-3.68	77.732
1.384	85	-19.457	319.165	1.4	49.6644	-5.5	104

TAB. 4.2 – Contraintes gelées $\langle r_{ij} t_{ij} \rangle$ et couplages de raideurs $\langle r_{ij}^2 c_{ij} \rangle$ à 2D et 3D en fonction de la densité ρ à $T = 0$ pour les mêmes systèmes présentés dans le Tab. 4.1.

L'intérêt porté au rôle des contraintes gelées dans nos matériaux amorphes nous a amené à étudier leur distribution, notamment sur les Fig. 2.5 p. 22. Cette étude a aussi été mise en oeuvre en fonction de la pression comme montré sur la Fig. 4.4, figure sur laquelle les histogrammes des contraintes gelées t_{ij} ont été tracés via la donnée d'une quantité $\Omega = (t_{ij} - \langle t_{ij} \rangle)/\sigma$, où σ est l'écart-type de la distribution des t_{ij} . L'utilisation d'une telle quantité Ω permet de pouvoir présenter sur la Fig. 4.4, tous les histogrammes obtenus pour différentes pressions. Ainsi, sur cette figure, les histogrammes des quantités Ω ont été tracés pour différentes densités, et ce à 2D (figure de gauche) aussi bien qu'à 3D (figure de droite). Nous remarquons tout d'abord, qu'il existe un *cut-off* supérieur indépendant de la densité et de la dimension, donné par $\Omega_{max} = (t_{ij}^{max} - \langle t_{ij} \rangle)/\sigma$, et qui apparaît sur les figures gauche (2D) et droite (3D) de la Fig. 4.4. Ce *cut-off* est inhérent à la donnée de la densité, de la troncature du potentiel (cf. Éq. (2.9) p. 16) et du taux de polydispersité utilisé. Sur la Fig. 4.4, le pic qui apparaît sur tous les histogrammes est associé à l'équilibre local $r_{ij} = r_0$, où r_0 est la position qui minimise le potentiel (Éq. (2.9) p. 16)

pour une densité donnée. Ainsi, quelque soient les densités et la dimension, un grand nombre de particules ont réussi à minimiser leur énergie, i.e. $t_{ij} = 0$. Nous remarquons alors à 2D, que pour la densité la plus basse la distribution des contraintes gelées est quasi-symétrique par rapport à $t_{ij} = 0$, ce qui veut dire que des tensions faibles positives et négatives sont explorées en quantités presque équivalentes. En revanche, lorsque la densité augmente, la position du pic $\Omega_p = -\langle t_{ij} \rangle / \sigma$ se déplace vers la limite Ω_{max} . Ainsi, pour la pression la plus élevée que nous ayons, des tensions négatives de grande amplitude sont explorées avec une faible proportion de tensions positives. Notons qu'avec l'augmentation de la densité, plus de particules atteignent leur état d'équilibre local. Ces mêmes effets apparaissent aussi à 3D sur la figure de droite, sur laquelle les histogrammes de la même quantité Ω sont tracés en fonction de la densité.

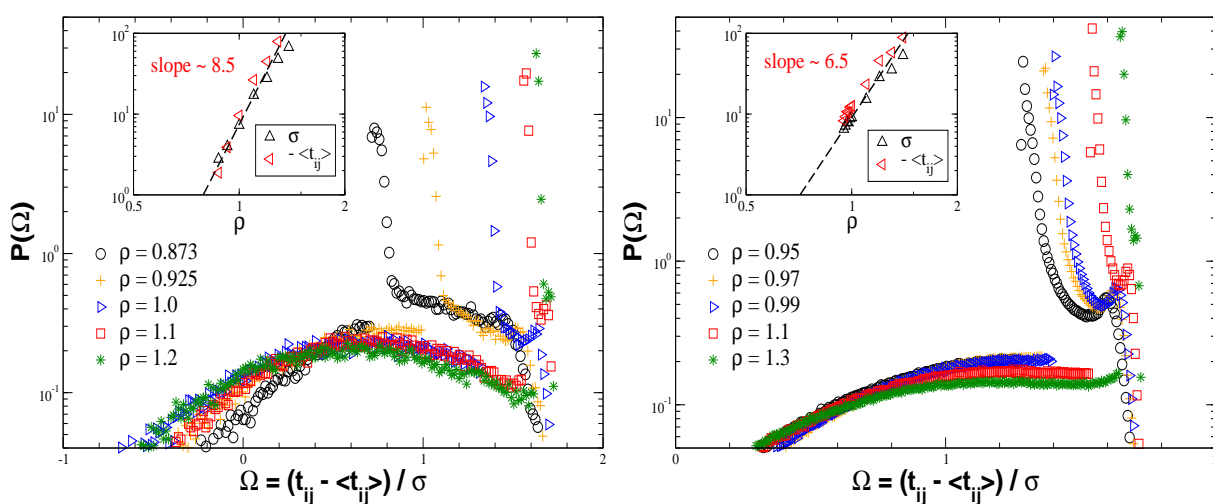


FIG. 4.4 – Histogramme des contraintes gelées via la grandeur $\Omega = (t_{ij} - \langle t_{ij} \rangle) / \sigma$, où σ est l'écart-type de la distribution des t_{ij} , en fonction de la densité à $T = 0$. **Gauche** : à 2D pour les densités $\rho = 0.873, 0.925, 1.0, 1.1$, et 1.2 sur des systèmes de $N = 10000$ particules. **Droite** : à 3D pour les densités $\rho = 0.95, 0.97, 0.99, 1.1$, et 1.3 sur des systèmes contenant $N = 171500$ particules (voir texte pour les détails). Inserts : variation à 2D (figure de gauche) et 3D (figure de droite) de l'écart-type σ et de $-\langle t_{ij} \rangle$ en fonction de la densité, faisant apparaître une loi de puissance qui dépend de la dimension.

Dans cette partie, nous avons donc étudié la dépendance en pression des propriétés statiques caractérisant l'état à température nulle de nos matériaux amorphes à 2D comme à 3D. Entre autres, nous avons quantifié la dépendance en pression de l'état désordonné positionnel par la donnée des fonctions de distribution de paire $g(\mathbf{r})$. Celles-ci nous ont montré que la structure amorphe globale n'était pas modifiée par l'augmentation de la pression, seules les distances entre cages de voisins étant légèrement modifiées. La dépendance en pression et densité de la position du premier pic de Bragg dans le facteur de structure a été étudiée, montrant notamment que la position du pic varie linéairement avec la densité. Finalement, l'état de contraintes gelées à $T = 0$ a été quantifié. Nous avons montré que quelles que soient les densités et la dimension spatiale, les contraintes gelées $\langle r_{ij} t_{ij} \rangle$ contribuent de façon moindre que les raideurs $\langle r_{ij}^2 c_{ij} \rangle$ à l'état de contrainte à température nulle dans nos systèmes. De telles similitudes, en résonance

avec leurs influences sur les propriétés vibrationnelles et mécaniques étudiées dans les Chap. 2 et 3, nous poussent à penser que les contraintes gelées ne sont pas l'ingrédient essentiel des vibrations particulières des matériaux amorphes.

Une fois les caractéristiques des configurations étudiées, nous allons présenter maintenant une étude similaire à celle développée dans le Chap. 3 Section. 3.2, dont le but est l'obtention des coefficients élastiques dans nos matériaux sous différentes pressions.

4.2 Propriétés mécaniques en réponse à une tension uniaxiale

L'obtention des coefficients élastiques théoriquement et numériquement, nous l'avons vu dans le Chap. 3 Section. 3.2, est un problème propre aux matériaux amorphes tant celui-ci se situe à la frontière des langages numériques, théoriques et expérimentaux. Si expérimentalement, l'obtention des modules d'Young ou de Poisson, constitue un protocole éprouvé, numériquement, la tâche est plus ardue, notamment parce qu'il existe un manque au niveau analytique dans la possibilité de relier l'origine thermodynamique des coefficients élastiques à leur description à l'échelle atomique, échelle accessible numériquement.

La caractérisation des propriétés mécaniques d'un matériau nécessite souvent la donnée de ses coefficients élastiques en fonction de la pression hydrostatique, de la température, d'un taux de déformation... Dans [76], par exemple, les vitesses des ondes transverses et longitudinales ainsi que l'indice de réfraction sont mesurées sur un verre de silice en fonction de la pression appliquée par des cycles de compressions et décompressions via des techniques de spectroscopie Brillouin. De telles investigations permettent de quantifier, entre autres, la déformation de la structure du matériau sous l'effet de telles contraintes, aussi bien que de tester certains modèles théoriques pour la prédiction de la structure de ce matériau.

Dans nos matériaux amorphes, l'effet de la pression sur les coefficients élastiques possède un double sens. Comme mentionné dans le précédent chapitre, l'existence d'un champ de déplacement non-affine contrarie la prédiction de Born (qui suppose un champ de déplacement affine à toutes les échelles) pour l'obtention numérique de ces coefficients. Nous avons alors vu qu'une approche thermodynamique plus générale faisait apparaître des termes fluctuants dans l'obtention des modules élastiques, termes jouant un rôle y compris à température nulle où l'effet de la température serait remplacé par des fluctuations dans l'écart au champ affine, i.e. champ non-affine. L'évaluation de ce terme fluctuant étant impossible numériquement pour la taille des systèmes considérés, une méthode de relaxation sous contrainte a été alors implémentée afin de tirer parti des lois d'Hooke pour l'obtention des modules élastiques, lois utilisées expérimentalement. Nous voyons alors que par l'étude des variations des coefficients élastiques dans nos matériaux sous pression, il nous est possible de caractériser le champ non-affine et notamment de mesurer sa dépendance en pression.

4.2.1 Variation en pression des coefficients élastiques et champ non-affine

Dans ce qui suit, nous avons rigoureusement appliqué le protocole numérique décrit p. 53 en ce qui concerne la méthode de relaxation sous contrainte de tension uniaxiale. Cette élongation a été appliquée à tous les matériaux sous différentes densités à 2D avec une déformation uniaxiale

d'amplitude $\epsilon_{xx} = 10^{-5}$, et à 3D $\epsilon_{xx} = 10^{-8}$. Nous avons vérifié que la réponse du système $\underline{u}(r)$ se situait dans le régime élastique réversible, et ce quelle que soit la pression, notamment par la donnée du taux de participation défini comme $Pr = (\sum_i \delta u_i^2) \cdot (N \sum_i \delta u_i^4)^{-1}$, où δu est le bruit dans le champ de déplacement $\underline{u}(r)$, i.e. champ non-affine, nous y reviendrons plus loin. Ainsi, pour toutes les densités étudiées, à 2D comme à 3D, le taux de participation vérifie $15\% < Pr < 30\%$, ce qui garantit que pour les taux de déformation ϵ_{xx} imposés, nous nous situons dans le régime de déformation élastique (cf. Fig. 3.5 p. 59). À 2D, les coefficients élastiques mesurés ont été moyennés sur un ensemble de 10 configurations par densité, tandis qu'à 3D, une seule configuration par densité a été utilisée.

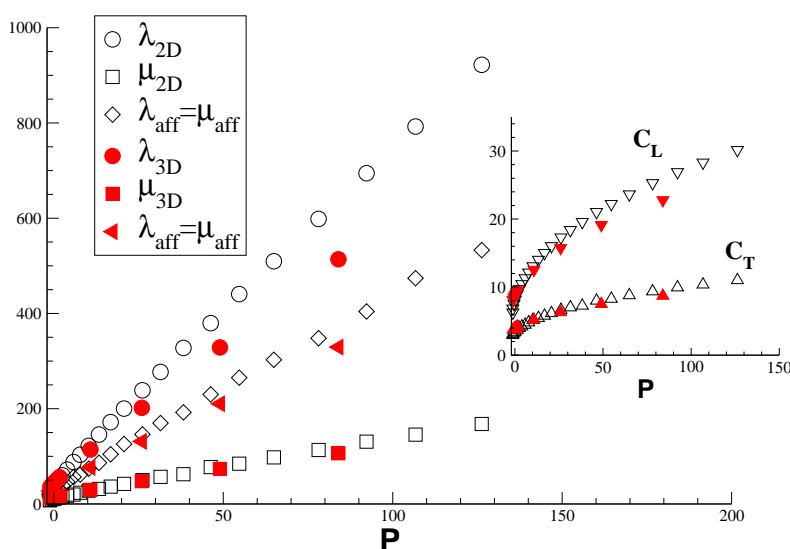


FIG. 4.5 – Coefficients de Lamé λ (cercles) et μ (carrés) à 2D (symboles vides) et à 3D (symboles pleins) en fonction de la pression, mesurés après application d'une déformation uniaxiale d'amplitude $\epsilon_{xx} = 10^{-5}$ à 2D, et $\epsilon_{xx} = 10^{-8}$ à 3D. Les coefficients obtenus dans l'hypothèse affine par la formule de Born (Éq. (3.34) p. 52) sont présentés ici avec l'extension (λ_{aff}, μ_{aff}) dans le même code géométrique et de remplissage que les autres coefficients. **Insert** : vitesses du son pour les ondes transverses $C_T = \sqrt{\mu/\rho}$ et longitudinales $C_L = \sqrt{(\lambda + 2\mu)/\rho}$ en fonction de la pression à 2D (symboles vides) et à 3D (symboles pleins).

Les valeurs des coefficients élastiques pertinents dans nos systèmes, i.e. coefficients de Lamé λ et μ , sont données sur la Fig. 4.5. Sur cette figure, nous avons tracé les coefficients élastiques de Lamé en fonction de la pression à 2D et 3D, obtenus après relaxation des configurations ayant subi une élongation uniaxiale comme décrite précédemment. De même, les coefficients élastiques obtenus par la formule de Born (Éq. (3.34) p. 52) ont été tracés sur cette figure (repérés par l'extension (λ_{aff}, μ_{aff})). Nous remarquons alors, comme sur la Fig. 3.1 p. 55, que la formule de Born sous-estime le coefficient λ et sur-estime le coefficient de cisaillement μ .

En accord avec ce qui a été présenté auparavant dans la Section. 3.2 du précédent chapitre, nous déduisons là encore que le champ non-affine est responsable de l'écart à l'estimation des coefficients élastiques entre la formulation de Born, qui suppose un déplacement affine des

atomes à toutes les échelles, et la formulation macroscopique qui fournit les “vrais” coefficients élastiques.

D’autre part, nous pouvons noter que la compressibilité $B = \lambda + 2\mu/d$, où d est la dimension, semble ne pas être affectée par la présence du champ non-affine, ce qui nous pousse à penser que celui-ci affecte principalement la réponse en cisaillement (ceci justifiant la valeur plus faible de μ par rapport à la prédiction affine). Sur la Fig. 4.5, nous avons de plus reporté la dépendance en pression des vitesses du son pour les ondes transverses $C_T = \sqrt{\mu/\rho}$ et longitudinales $C_L = \sqrt{(\lambda + 2\mu)/\rho}$ à 2D et 3D. Le comportement qualitatif de celles-ci avec la pression est en relativement bon accord avec celui des vitesses du son pour les mêmes types d’ondes dans la silice sous pression [68]. Notons que dans cet article, Pilla *et al.* [68] ont mesuré les vitesses des ondes transverses et longitudinales pour de la silice simulée numériquement via l’utilisation du potentiel BKS [8], la pression hydrostatique étant contrôlée par la densité du matériau modélisé. Les vitesses des ondes transverses et longitudinales sont alors obtenues par la relation de dispersion de ces ondes.

Sur la Fig. 4.6, nous avons fourni une représentation du champ non-affine $\delta\mathbf{u}$, mesuré comme étant la différence entre le champ actuel $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ de déplacement des atomes dans la configuration déformée après relaxation, avec ce que serait ce champ si ces mêmes atomes se déplaçaient de manière affine avec la déformation d’élongation imposée. Sur cette figure, le champ non-affine à 2D (figures (a) et (b)) et 3D (figures (c) et (d)) est présenté pour deux densités et configurations différentes, et ce pour chaque dimension. Celui-ci est généré par application d’une sollicitation d’élongation $\varepsilon_{xx} = 10^{-5}$ à 2D et $\varepsilon_{xx} = 10^{-8}$ à 3D. Les flèches sont proportionnelles à l’intensité du champ de déplacement $\delta\mathbf{u}$ sur chaque atome et sont à la même échelle pour chaque dimension, i.e. même échelle pour (a) et (b) et échelle identique pour (c) et (d), les échelles entre 2D et 3D n’étant pas forcément identiques. À 3D, le champ non-affine présenté est la projection des champs de déplacement non-affines sur le plan (x, z) pour toutes les particules dont la position selon y est comprise entre $y = \pm 2$. Finalement, les tailles des configurations à 2D, et des plans (x, z) à 3D, sont proportionnelles à celles des *snapshots* présentés sur la Fig. 4.6, les configurations les plus denses étant celles figurant en (b) à 2D et (d) à 3D.

Sur l’ensemble de ces *snapshots*, nous remarquons la présence de structures tourbillonnaires dans les champ de déplacement non-affines, aussi bien dans les états à forte pression que dans ceux à pression hydrostatique négative (figures (a) et (c)). Notons que l’amplitude de ces champs ne semble pas être affectée par la pression, ce qui conforte le résultat selon lequel nous nous situons dans le régime élastique, i.e. la norme du champ non-affine est imposée par la déformation imposée, avec un taux de participation Pr des particules au champ non-affine donné pour chaque figure par : (a) $Pr \simeq 19\%$, (b) $Pr \simeq 28.4\%$, (c) $Pr \simeq 27.6\%$, et (d) $Pr \simeq 19.6\%$. Ainsi, nous voyons que dans le régime de déformation imposé à 2D et 3D, seul un quart environ des particules participent à la déformation non-affine, quelle que soit la pression. En revanche, il nous est difficile à ce stade, de quantifier la taille de ces structures tourbillonnaires et notamment de percevoir une quelconque évolution de leur taille entre deux densités différentes à 2D comme à 3D.

Dès lors, afin de comprendre plus en détails comment se structure ce champ non-affine en fonction de la pression, nous allons utiliser les méthodes numériques développées dans le chapitre précédent. À savoir, la caractérisation des tailles des structures tourbillonnaires apparais-

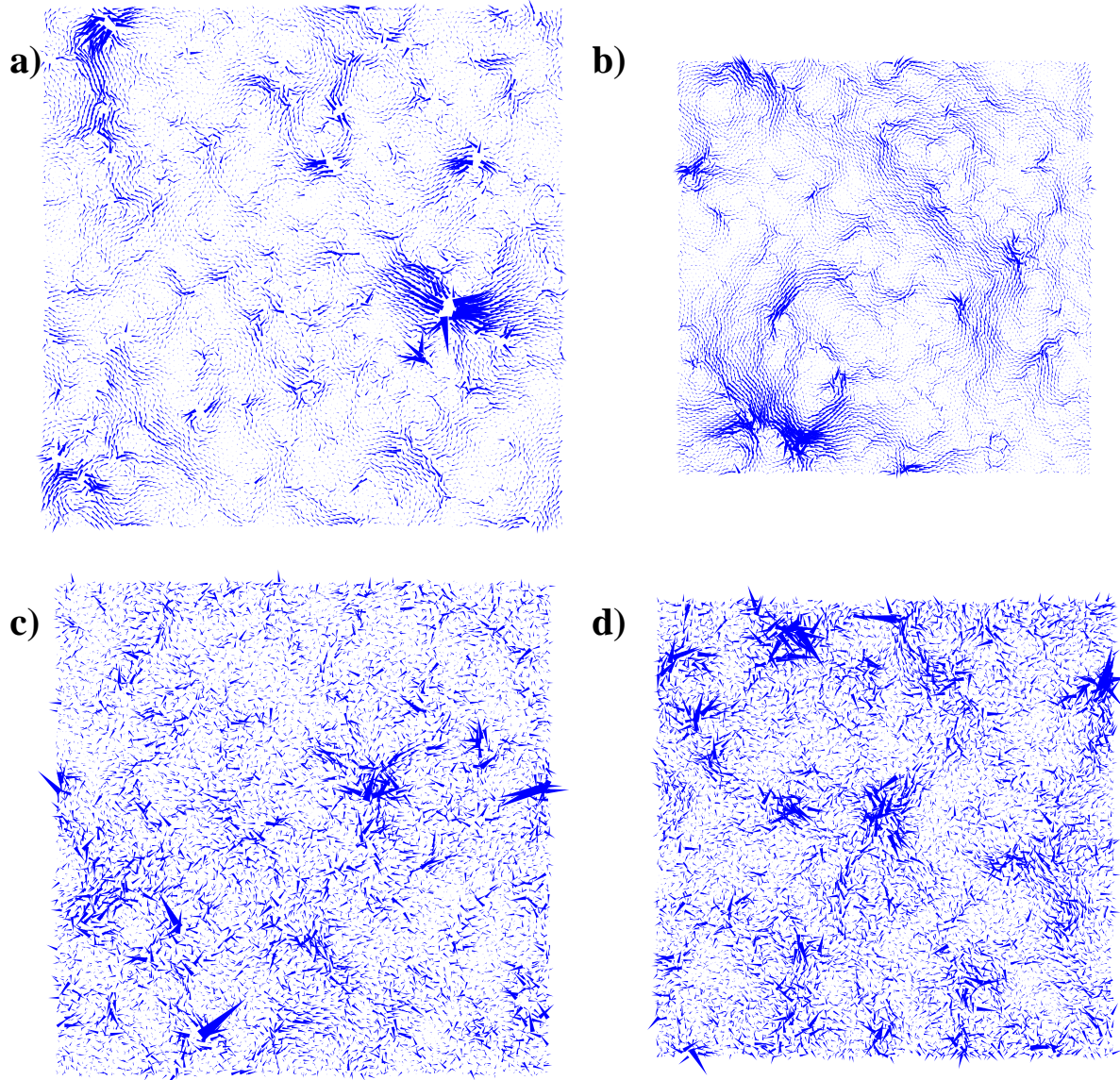


FIG. 4.6 – Champs de déplacements non-affine δu pour différentes pressions, générés par une élongation uniaxiale d'amplitude $\varepsilon_{xx} = 10^{-5}$ à 2D, et $\varepsilon_{xx} = 10^{-8}$ à 3D. **(a) et (b)**, à 2D pour des densités $\rho = 0.873$ ($P \sim -1.2$) et $\rho = 1.384$ ($P \sim 126.259$) respectivement. **(c) et (d)**, à 3D pour $\rho = 0.95$ ($P \sim -1$) et $\rho = 1.2$ ($P \sim 26$) respectivement. À 3D, les champs non-affines des particules dont la coordonnée y est comprise en $y = \pm 2$, sont projetés dans ces deux cas sur le plan (x, z) contenant la direction de déformation. Pour chaque dimension, la longueur des flèches est proportionnelle à l'intensité du champ de déplacement sur chaque particule avec le même facteur d'échelle. De même, les tailles des *snapshots* sont proportionnelles à la taille de la cellule de simulation à 2D, et du plan (x, z) à 3D.

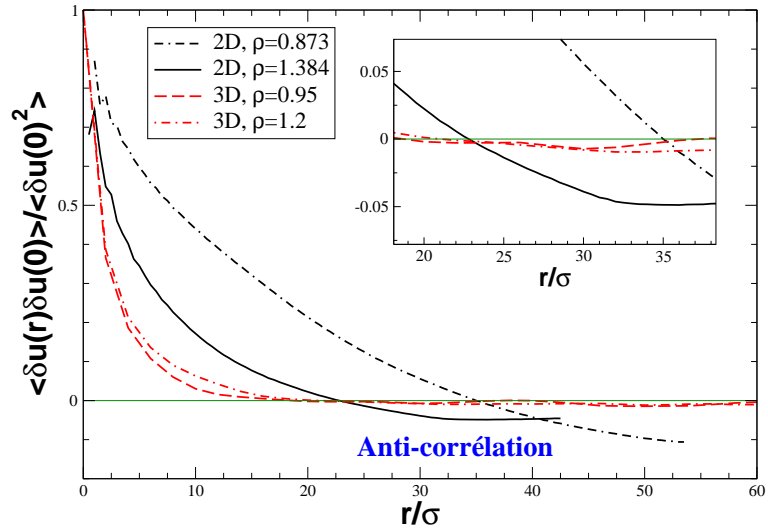
sant sur les différents *snapshots* de la Fig. 4.6 en fonction de la pression.

4.2.2 Dépendance en pression du champ non-affine et ses propriétés

Comme nous l'avons effectué pour l'étude du champ non-affine dans le cas de matériaux sous pression hydrostatique nulle, les champs de déplacement non-affine seront normalisés dans toute la suite par leur second moment $\delta u_i \mapsto \delta u_i / \langle \delta u_i^2 \rangle^{1/2}$. D'autre part, rappelons que de part le choix de l'amplitude ε_{xx} imposée, notre étude en pression du champ non-affine se réduira au régime de réponse élastique linéaire. Ainsi, dans ce régime, la structure des champs de déplacement non-affine ne dépendra pas de la déformation appliquée.

Afin de caractériser les structures tourbillonnaires apparaissant dans les champs de déplacement non-affine de la Fig. 4.6, nous avons utilisé une fonction de corrélation scalaire du champ de vecteur définie comme $C(r) = \langle \delta \underline{u}(r) \cdot \delta \underline{u}(0) \rangle$, où $\delta \underline{u}(r)$ est le champ non-affine et la moyenne $\langle \cdot \rangle$ est effectuée sur les paires de particules (i, j) distantes de r , ainsi que sur un ensemble de configurations, notamment à 2D. De telles fonctions ont été représentées sur la Fig. 4.7 pour des systèmes à 2D et 3D de densités identiques à celles présentées sur les *snapshots* de la Fig. 4.6.

FIG. 4.7 – Fonctions de corrélation scalaire du champ non-affine à 2D et 3D en fonction de la densité et de la distance r entre particules. Les densités présentées ici sont identiques à celles utilisées pour les *snapshots* présentés sur la Fig. 4.6. À 2D, une moyenne d'ensemble a été réalisée sur 10 configurations de même densité, tandis qu'à 3D, une seule configuration a été utilisée. À 2D, nous voyons une diminution de la taille des tourbillons, caractérisée par l'anti-corrélation des fonctions $C(r)$ comme montré en insert. À 3D, cet effet est moindre, mais néanmoins quantifiable.



Sur la Fig. 4.7, nous remarquons l'existence d'un régime d'anti-corrélation dans la fonction $C(r)$ qui dépend, pour chaque dimension, de la densité. À ce régime d'anti-corrélation est associée une taille caractéristique des tourbillons présents sur la Fig. 4.6. Nous remarquons alors, qu'à 2D, ce régime apparaît à une distance d'autant plus petite que la densité est élevée, suggérant une diminution de la taille des structures tourbillonnaires avec l'augmentation de la densité. À 3D, cet effet est identique bien que beaucoup plus faible comme montré en insert de la Fig. 4.7, dont l'explication réside dans la structure plus complexe des tourbillons à 3D, structure dimensionnellement mal "captée" par la fonction $C(r)$.

Néanmoins, la transition vers le régime d'anti-corrélation en fonction de la densité reste quantifiable, notamment par l'utilisation conjointe de la méthode décrite ci-dessus avec une méthode de *coarse-graining* du champ non-affine, identique à celle utilisée précédemment dans le cadre des matériaux amorphes sous contrainte hydrostatique nulle. Cette méthode, particulièrement bien adaptée à des systèmes de dimension supérieure à 2, nous permet de mesurer des corrélations spatiales entre des éléments du champ non-affine distribués dans des boîtes de volume fini et variable. Nous rappelons que ce champ *coarse-grainé* est défini comme :

$$\underline{\delta U}_j(b) \equiv \frac{1}{N_j} \sum_{i \in V_j} \delta u(r_i) \quad (4.1)$$

où N_j est le nombre de particules comprises dans un élément de volume V_j de côté b . À partir de ce champ, nous définissons alors sa fonction de corrélation comme :

$$B(b) \equiv \left(\frac{\langle \underline{\delta U}_j(b)^2 \rangle_j}{\langle \delta u^2 \rangle} \right)^{1/2} \quad (4.2)$$

en remarquant que celle-ci est normalisée. Une telle fonction définie par l'Éq. 4.2 est représentée sur la Fig. 4.8 pour des verres à 3D de densités différentes, identiques à celles présentées dans les *snapshots* (c) et (d) de la Fig. 4.6. La décroissance exponentielle de cette fonction $B(b)$ avec une longueur caractéristique $\xi(\rho)$ nous indique qu'il existe dans le champ non-affine à 3D des mouvements collectifs corrélés sur une distance de l'ordre de la distance caractéristique $\xi(\rho)$. Nous remarquons alors une faible variation de cette longueur avec la densité, variation effectivement plus faible que celle obtenue à 2D par l'étude de la fonction $C(r)$.

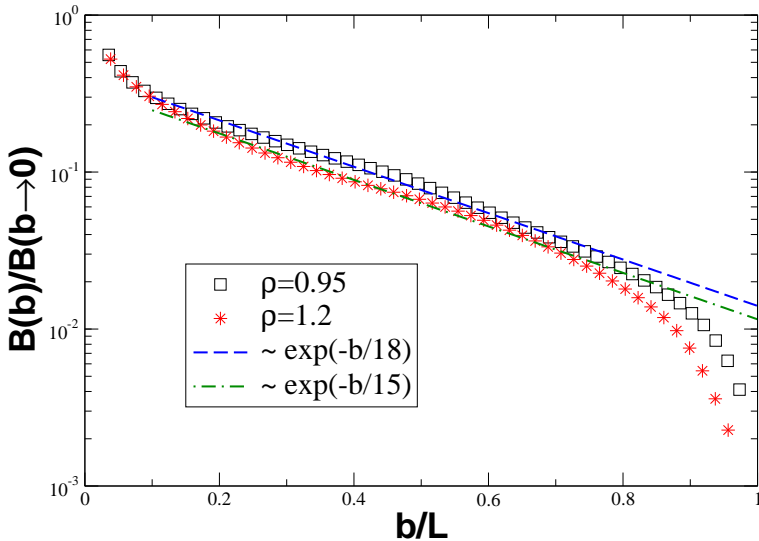


FIG. 4.8 – Amplitude de la fonction de corrélation normalisée $B(b)$ du champ non-affine pour deux configurations à 3D de densités différentes, en fonction de la longueur sans dimension b/L . Le champ est moyenné sur un élément de volume de côté b contenant N_b particules (cf. l'Éq. (4.2)), et calculé sur une seule configuration par densité. Les densités présentées ici sont identiques à celles utilisées pour les *snapshots* (c) et (d) de la Fig. 4.6.

Aussi, avons-nous tracé sur la Fig. 4.9 la variation en pression et densité des longueurs ξ à 2D et 3D, obtenues à l'aide des deux méthodes que nous venons de présenter, i.e. par les positions des régimes d'anti-corrélation dans la fonction $C(r)$ en fonction de la pression/densité

(cf. Fig. 4.7), ainsi que par les longueurs caractéristiques de décroissance des fonctions $B(b)$ (cf. Fig. 4.8). Nous avons de plus représenté sur cette figure la dépendance en pression/densité à 2D du premier zéro ζ_p^1 de la fonction de corrélation $C_p(\rho, r)$ du bruit dans les vecteurs propres, calculée pour le premier mode de vibration de fréquence non nulle et de plus grande longueur d'onde, i.e. $p = 3$. Cette fonction sera discutée dans la prochaine Section 4.3.

Sur cette Fig. 4.9, nous remarquons globalement, une diminution des longueurs $\xi_{2D/3D}$ avec l'augmentation de la pression P (figure de gauche) comme de la densité ρ (figure de droite). À 2D, cette diminution est importante notamment dans le domaine des basses pressions et pressions négatives, pour décroître plus lentement par la suite et sembler se stabiliser. À 3D, une telle décroissance de ξ_{3D} avec la pression semble aussi apparaître, tout comme la dépendance en densité de $\xi_{2D/3D}$ (figure de droite). Notons l'absence de barres d'erreurs qui nous pousse à admettre ces décroissances avec circonspection. Une absence de dépendance en pression et densité, pour la longueur $\zeta_{p=3}^1$ par exemple, n'étant pas exclue.

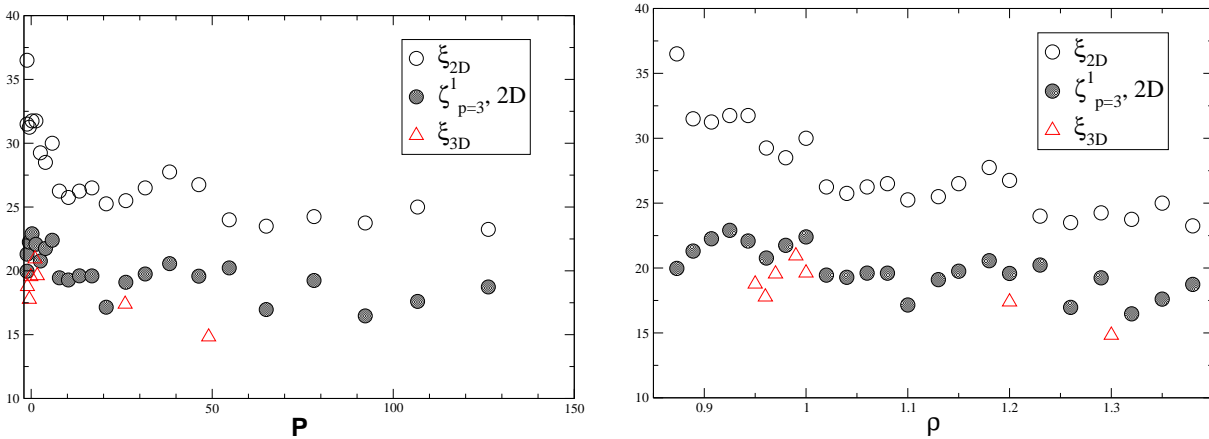


FIG. 4.9 – Dépendance en pression (figure de droite) et en densité (figure de gauche) de la longueur de corrélation des hétérogénéités élastiques à 2D et 3D, obtenues par la mesure des positions des régimes d'anti-corrélation de la fonction $C(r)$ (cf. Fig. 4.7), ainsi que par les valeurs des longueurs caractéristiques de décroissance des fonctions $B(b)$ (cf. Fig. 4.8). À 2D, les $\xi(P)$ et $\xi(\rho)$ ont été moyennées sur un ensemble de 10 configurations par pression/densité, une seule ayant été utilisée à 3D. Est présenté aussi le premier zéro ζ_p^1 de la fonction de corrélation du bruit dans les vecteurs propres à 2D en fonction de la pression et de la densité. Cette fonction est calculée pour le mode $p = 3$ de plus grande longueur d'onde, et sera discutée dans la prochaine Section 4.3.

Si le champ non-affine met en évidence l'existence de structures corrélées à longue portée, mouvements collectifs de taille caractéristique diminuant avec l'augmentation de la pression hydrostatique, une attention particulière est portée quant à la structure même de ce champ non-affine, notamment à 3D où il est difficilement visualisable. Dans ce but, nous allons une fois de plus utiliser ce qui a été acquis dans le précédent chapitre, à savoir la donnée d'une fonction $S(k) = \frac{1}{N} \langle \| \underline{\delta U}(\mathbf{k}) \|^2 \rangle$, où $\underline{\delta U}(\mathbf{k})$ est la transformée de Fourier du champ non-affine $\underline{\delta u}(\mathbf{r})$, fonction permettant de quantifier les fluctuations spatiales du champ non-affine. Nous avons alors

vu que la fonction $S(k)$ pouvait se décomposer en une partie longitudinale $S_L(k)$ et transverse $S_T(k)$ définies comme :

$$k^2 S_T(k) \equiv \frac{k^2}{N} \langle \|\underline{T}(\mathbf{k})\|^2 \rangle = \frac{1}{N} \langle \|\sum_i \mathbf{k} \wedge \underline{\delta u}(\mathbf{r}_i) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i}\|^2 \rangle \quad (4.3)$$

$$k^2 S_L(k) \equiv \frac{k^2}{N} \langle \|\underline{L}(\mathbf{k})\|^2 \rangle = \frac{1}{N} \langle \|\sum_i \mathbf{k} \cdot \underline{\delta u}(\mathbf{r}_i) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i}\|^2 \rangle \quad (4.4)$$

Ces deux fonctions ont été tracées à 2D et 3D pour des densités identiques à celles utilisées dans les *snapshots* de la Fig. 4.6, et sont présentées sur la Fig. 4.10. Sur cette figure partie gauche (soit à 2D), nous remarquons que les contributions des parties longitudinales et transverses au champ non-affine sont peu découplées pour la densité la plus basse ($\rho = 0.873 \leftrightarrow P < 0$, symboles carrés et cercles), découplage augmentant avec l'augmentation de la densité. Ainsi, pour la densité la plus élevée à 2D ($\rho = 1.384 \leftrightarrow P \gg 0$, symboles croix et étoiles), la contribution transverse domine de plus d'un facteur 10 la contribution longitudinale au champ non-affine. À 3D, sur la figure de droite, le même effet d'augmentation de découplage entre les parties longitudinales et transverses du champ non-affine apparaît, même si pour la densité la plus basse ($\rho = 0.95 \leftrightarrow P < 0$) la contribution transverse est déjà plus de 10 fois supérieure à la contribution longitudinale.

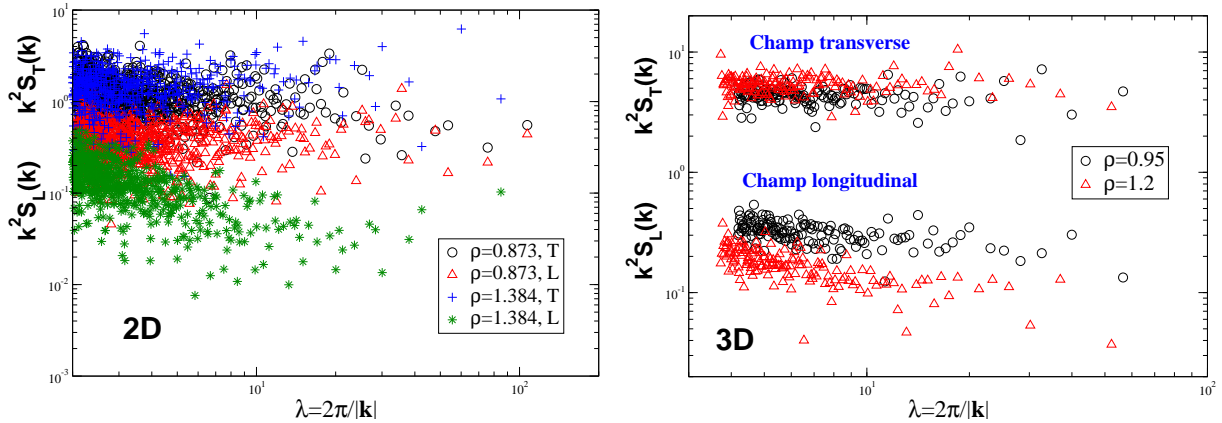


FIG. 4.10 – Carré de l'amplitude des transformées de Fourier des parties longitudinales $S_L(k)$ et transverses $S_T(k)$ du champ non-affine à 2D (figure de gauche) et à 3D (figure de droite) pour différentes densités et en fonction de la longueur d'onde $\lambda = 2\pi / \|\mathbf{k}\|$. **Gauche** : à 2D pour les densités utilisées sur la Fig. 4.6 (a) et (b). **Droite** : à 3D pour les densités correspondant aux *snapshots* (c) et (d) de la même figure. Nous remarquons à 2D que les parties longitudinales et transverse du champ non-affine sont peu découplées pour la densité la plus basse (cercles et triangles), découplage augmentant avec la densité, le champ transverse dominant de près d'un facteur 10 le champ longitudinal pour la densité la plus grande (plus et étoiles). Cet effet apparaît aussi à 3D, avec toutefois un découplage fort existant déjà pour la densité la plus basse.

Cet effet de découplage entre contributions longitudinale et transverse au champ non-affine

en fonction de l'augmentation de la densité, peut être expliqué à l'aide du coefficient de compressibilité $B = \lambda + 2\mu/d$, où d est la dimension, et de sa variation avec la pression. En effet, nous avons vu sur la Fig. 4.5, que la compressibilité B pouvait être correctement prédite soit par la donnée des coefficients de Lamé obtenus par la méthode d'élongation, soit par la méthode de Born. Ceci montre que le champ non-affine ne participe pas à la pression isotrope sous compression (ou élongation), mais est principalement associé à la déformation sous cisaillement (ce que nous constatons d'ailleurs sur la Fig. 4.10).

Pour expliquer l'augmentation du découplage avec la pression, notons que dans des systèmes sous pression hydrostatique $P \gg 0$ pour lesquels la partie répulsive du potentiel d'interaction de paire $\Phi_{LJ}(\mathbf{r})$ domine, la compression (ou élongation) est alors équivalente à une remise à l'échelle des positions d'un facteur $\beta(P)$. Il est alors naturel de penser que dans les systèmes sous pression hydrostatique élevée, la réponse sous compression (ou élongation) donne lieu à une moindre contribution longitudinale au champ non-affine, la réponse transverse étant un moyen moins coûteux pour le système de répondre à la déformation imposée. Notons alors que la partie répulsive dominant ce régime de pression ne semble pas affecter outre mesure la réponse transverse du système, si ce n'est par la taille caractéristique des mouvements collectifs transverses contribuant au champ non-affine, taille diminuant légèrement avec la pression comme montré sur la Fig. 4.9. En revanche, pour des systèmes sous pression hydrostatique $P < 0$, une telle réponse longitudinale est aussi favorable qu'une réponse transverse, et ce d'autant plus à 2D qu'à 3D, comme il apparaît sur la Fig. 4.10.

Nous avons étudié dans cette partie les propriétés du champ non-affine généré par l'application d'une sollicitation uniaxiale en tension, dans des matériaux sous pression hydrostatique non-nulle à 2D et 3D. Nous nous sommes tout d'abord intéressés au problème de la détermination des coefficients élastiques de ces différents matériaux, ce par l'utilisation de deux méthodes. La première consiste à utiliser la formule de Born (Éq. (3.34) p. 52), tandis que la deuxième, met en application les lois d'Hooke, suite à l'application d'une tension uniaxiale sur nos matériaux. Dans le régime élastique de réponse à ce type de déformation, nous avons mis en évidence un écart conséquent dans la donnée des valeurs des coefficients élastiques de Lamé calculés par ces deux méthodes, ce pour toutes les pressions investiguées. Ainsi, la méthode de Born supposant un déplacement affine des atomes à toutes les échelles, nous avons attribué un tel écart à l'existence d'un terme correctif à la prédiction affine de Born, terme qui trouve son existence dans celle d'un champ de réponse élastique dit non-affine, présent dans le matériau, et qui présente des structures corrélées à longue portée. D'autre part, nous avons montré que ce champ non-affine ne contribuait pas de manière significative à un incrément de pression isotrope sous compression ou élongation, celui-ci étant plutôt associé à une réponse en cisaillement, le champ non-affine diminuant le coefficient de cisaillement μ par rapport à la prédiction de Born.

Nous avons alors montré que les mouvements collectifs constituant les structures corrélées à longue portée dans le champ non-affine, se présentaient sous forme rotationnelle, avec une taille caractéristique semblant diminuer légèrement avec la pression hydrostatique à 2D comme à 3D. D'autre part, nous avons montré que leur composante transverse dominait, quelle que soit la pression, la composante longitudinale du champ de vecteur non-affine.

L'existence de tels mouvements collectifs des atomes suite à l'application d'une tension uniaxiale dans le régime élastique, ce quelle que soit la pression hydrostatique du matériau considéré, est attribuée à l'existence d'hétérogénéités élastiques dans le matériau, elles-mêmes conséquence du désordre positionnel présent dans l'état à température nulle des amorphes que nous modélisons. Aussi, se pose-t-il la question de l'influence de telles structures sur les propriétés vibrationnelles des matériaux amorphes sous pression, notamment comment leur taille caractéristique peut-elle être liée à l'existence du Pic Boson dans de tels matériaux.

4.3 Propriétés vibrationnelles : densités d'états et vecteurs propres

Comme nous l'avons brièvement présenté en introduction de ce chapitre, un certain nombre de travaux expérimentaux comme théoriques, se sont attachés à étudier l'évolution sous pression de la densité d'état des modes de vibration de matériaux amorphes [71, 66, 67, 64, 68, 72, 73, 65, 75, 101]. Globalement, ces différents travaux ont montré l'existence d'un excès de modes de vibration dans la densité d'état $g(\omega)$, dans le domaine des basses fréquences, i.e. pic Boson, ce jusqu'à des pressions de 40 GPa pour la silice [74]. Réalisées sur une grande variété de matériaux amorphes de natures différentes, ces études ont mis en évidence un déplacement vers les hautes fréquences du pic Boson, ainsi qu'une diminution de son intensité avec l'augmentation de la pression.

Dans nos expériences numériques, l'obtention des densités d'états des modes de vibration est effectuée par deux méthodes. À 2D, une diagonalisation de la matrice dynamique est préférentiellement utilisée, afin d'obtenir les 7000 premiers modes de vibration de nos systèmes sous différentes pressions. Cette partie du spectre vibrationnel est suffisante pour décrire convenablement la densité d'état $g(\omega)$ dans le domaine des basses fréquences. À 3D, nous avons opté pour une méthode indirecte pour l'obtention de cette densité d'état. Celle-ci consiste à calculer en premier lieu la fonction d'auto-corrélation des vitesses $C_{vv}(t)$ à très basse température, i.e. typiquement plusieurs ordres de grandeurs en-dessous de la température de transition vitreuse, température pour laquelle l'approximation harmonique est encore valide. Dans cette approximation, la densité d'état $g(\omega)$ est alors reliée à la fonction d'auto-corrélation des vitesses par sa transformée de Fourier temporelle (cf. Éq. (3.22) et (3.23) p. 48). Cette dernière méthode a été appliquée pour les densités $\rho = 0.96, 0.98, 1.0, 1.2$ et $\rho = 1.4$ (cf. Tab. 4.1), aux configurations initialement équilibrées à $T = 0$. Pendant 10^6 MDS avec un pas d'intégration de 10^{-3} , ces configurations sont vieillies à une température $T = 10^{-4}$, la fonction $C_{vv}(t)$ étant alors mesurée pendant 10^5 MDS. Dès lors, une méthode d'intégration par FFT a été implémentée en tenant compte de la commensurabilité des vecteurs d'onde \mathbf{k} liée à la taille finie de la cellule de simulation.

Nous avons présenté sur la Fig. 4.11, les densités d'états des modes de vibration (figure de gauche) ainsi que l'écart à la prédiction continue de Debye (figure de droite), ce pour différentes densités. Rappelons que toutes les configurations étudiées contiennent $N = 10000$ particules, et que seuls les 7000 premiers modes de vibration ont été calculés pour ces systèmes par diagonalisation de la matrice dynamique. Renvoyant au Tab. 4.1 en ce qui concerne la conversion $P \leftrightarrow \rho$, nous constatons tout d'abord sur la figure de gauche de la Fig. 4.11, un déplacement des densités d'états $g(\omega)$ vers les plus hautes pulsations avec l'augmentation de la densité. Ces densités étant

normalisées à un, un tel déplacement apparaissant dans la partie basse fréquence est attribué à l'augmentation de la vitesse du son effective C_{eff} et à la diminution de la taille L de la cellule de simulation. En effet, la pulsation minimale $\omega_{min}(\rho) = 2\pi C_{eff}/L$, où $C_{eff} = (C_T^{-2} + C_L^{-2})^{-1/2}$ se déplace vers les pulsations les plus hautes avec l'augmentation de la densité, i.e. la diminution de L et augmentation des $C_{L,T}$ comme montré sur la Fig. 4.5. Sur cette même figure gauche de la Fig. 4.11, nous avons tracé en pointillés la prédiction continue de Debye $g_D(\omega) \equiv 2\omega/\omega_D^2$, où $\omega_D^2 = 8\pi\rho C_{eff}^2$. Nous constatons ainsi que quelles que soient les densités, le spectre de vibration aux pulsations les plus basses correspondant aux longueurs d'ondes les plus grandes, est convenablement décrit par la théorie continue de l'élasticité. En revanche, nous remarquons qu'aux pulsations intermédiaires, cette prédiction continue de Debye sous-estime la densité d'états des modes de vibration.

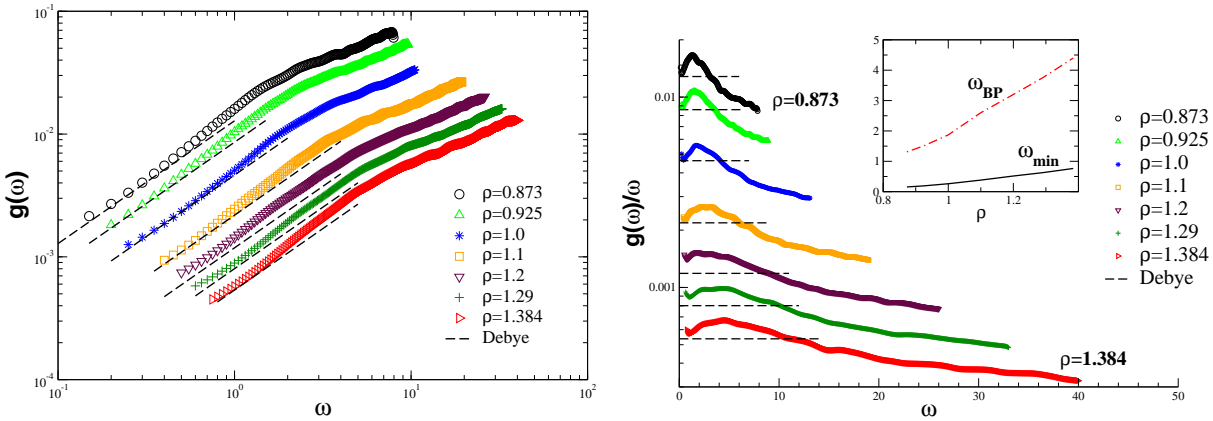


FIG. 4.11 – Densité d'états des modes de vibrations à 2D en fonction de la densité, pour des systèmes contenant $N = 10000$ particules, par diagonalisation de la matrice dynamique. Seuls les 7000 premiers modes de vibrations ont été calculés pour chaque densité. **Gauche** : densités d'états $g(\omega)$ en fonction de ρ , en pointillés, la prédiction de Debye pour chaque densité. **Droite** : densités d'états divisées par la prédiction de Debye à 2D pour les mêmes densités que celles présentées sur la partie gauche de cette figure. En pointillés la prédiction de Debye $g_D(\omega)/\omega = 2/\omega_D^2$ pour ces différentes densités. L'excès de mode de vibration, i.e. Pic Boson, est alors apparent pour chaque densité, avec un déplacement de sa position vers les plus hautes pulsations avec l'augmentation de la densité comme montré en insert. Nous notons une diminution de l'intensité du pic Boson quand ρ augmente. Insert : variation de la position du pic Boson ω_{BP} et de la pulsation de coupure ω_{min} discutée dans le texte, en fonction de la densité.

Cet excès de modes de vibration est apparent sur la partie droite de la Fig. 4.11, sur laquelle nous avons tracé le rapport $g(\omega)/\omega$ pour les différentes densités en question. En pointillés, la prédiction de Debye $g_D(\omega)/\omega = 2/\omega_D^2$ est tracée pour chaque densité. Nous remarquons sur cette figure, l'excès en question, i.e. Pic Boson, dont la position ω_{BP} se déplace vers les plus hautes pulsations avec l'augmentation de la densité. Notons que ce déplacement est plus élevé que celui lié au *cutoff* $\omega_{min}(\rho)$ discuté plus haut, comme montré en insert de la Fig. 4.11.

Néanmoins, le rapport $\omega_{BP}(\rho)/\omega_{min}(\rho)$ diminue avec l'augmentation¹ de ρ , comme montré dans l'insert de la Fig. 4.15 partie gauche pour l'équivalent en pression P d'un tel rapport. D'autre part, nous constatons une diminution de l'intensité du pic Boson avec l'augmentation en densité, effet que nous discuterons plus loin.

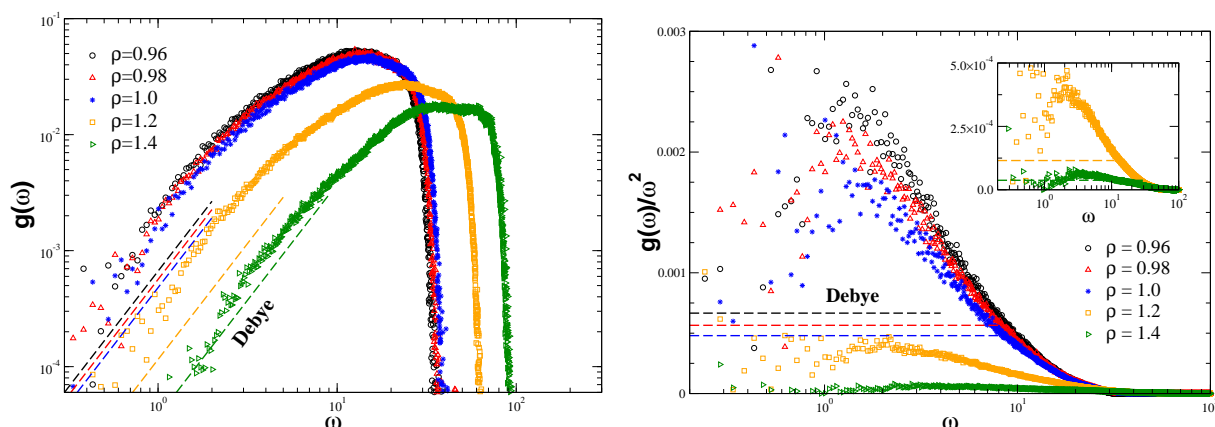


FIG. 4.12 – Densités d'états des modes de vibrations à 3D en fonction de la densité, pour des systèmes contenant $N = 171500$ particules, par transformée de Fourier temporelle de la fonction d'auto-corrélation des vitesses mesurée à $T = 10^{-4}$. **Gauche** : densités d'états $g(\omega)$ en fonction de ρ , avec en pointillés la prédiction de Debye à 3D pour chaque densité. Notons que celles-ci suivent le même ordre d'apparence que les densités elles-mêmes. **Gauche** : densités d'états divisées par la prédiction de Debye à 3D pour les mêmes densités que celles présentées sur la partie gauche de cette figure. En pointillés, les prédictions de Debye associées $g_D(\omega)/\omega^2 = 3/\omega_D^3$. Insert : agrandissement des densités d'états pour les densités $\rho = 1.2$ et $\rho = 1.4$ avec leur prédiction de Debye associée. Comme à 2D, le Pic Boson semble de déplacer vers les plus hautes pulsations, avec une diminution de son intensité sous l'augmentation de la densité.

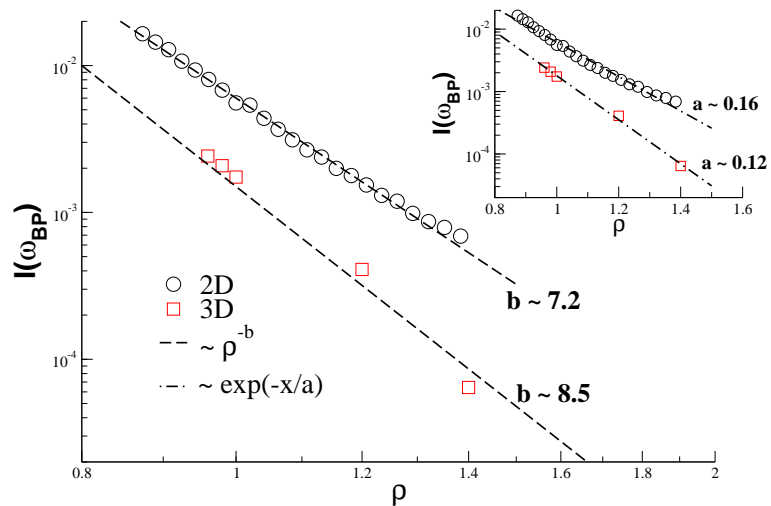
Sur la Fig. 4.12, les densités d'état des modes de vibration à 3D ont été présentées sur la figure de gauche, en fonction de la densité. Comme discuté plus haut, celles-ci ont été obtenues par la transformée de Fourier temporelle de la fonction d'auto-corrélation des vitesses mesurée à $T = 10^{-4}$, pour chaque densité. Comme à 2D, nous constatons tout d'abord sur la figure gauche de la Fig. 4.12, une diminution de l'intensité des densités d'états $g(\omega)$ avec l'augmentation de la densité. D'autre part, comme discuté à 2D, il existe un déplacement vers les pulsations les plus hautes des densités d'états, déplacement dû à l'évolution des vitesses $C_{L,T}$ comme montré sur la Fig. 4.5, et à la finitude de la cellule de simulation. Ainsi, à 3D, la pulsation de coupure minimale est donnée par $\omega_{min}(\rho) = 2\pi C_{eff}/L$, où $C_{eff} = (2C_T^{-3} + C_L^{-3})^{-1/3}$, et se déplace aussi vers les plus hautes pulsations quand la densité augmente. Notons que nous avons tracé sur cette figure gauche en pointillés, la prédiction de Debye à 3D qui s'exprime comme $g_D(\omega) \equiv 3\omega^2/\omega_D^3$, avec $\omega_D^3 = 18\pi^2\rho C_{eff}^3$. Les différentes prédictions suivent alors un déplacement vers les plus hautes pulsations de la même manière que les densités d'états auxquelles elles sont associées.

¹Comme l'on peut s'en apercevoir sur l'insert de la Fig. 4.11, il semble que $\omega_{BP} \sim a + b\rho$ et $\omega_{min} \sim d\rho$, ainsi, le rapport $\omega_{BP}(\rho)/\omega_{min}(\rho) \sim a/(d\rho) + cste.$, d'où la décroissance apparente.

Nous remarquons que pour toutes les densités considérées, les densités d'états tendent vers la prédiction de Debye pour les pulsations les plus basses. Ainsi, dans la limite des grandes longueurs d'ondes, la théorie continue de l'élasticité décrit convenablement le spectre vibrationnel de nos matériaux amorphes sous différentes pressions.

En revanche, comme à 2D, nous constatons que dans un régime intermédiaire de pulsations, cette prédiction continue sous-estime le spectre vibrationnel, et ce d'autant plus que la densité est basse. En effet, dans ce régime intermédiaire de pulsations, nous remarquons qu'avec l'augmentation de la densité, cette sous-estimation diminue, pour devenir très faible, notamment pour la densité la plus élevée $\rho = 1.4$. Cet excès de modes de vibrations est là-aussi beaucoup plus apparent sur la partie droite de la Fig. 4.12, où nous avons représenté le rapport $g(\omega)/\omega^2$ pour les mêmes densités que celles présentées sur la partie gauche de cette figure. En pointillés, la prédiction de Debye $g_D(\omega)/\omega^2 = 3/\omega_D^3$ est de nouveau tracée pour chaque densité différente. Sur cette figure, l'excès de modes de vibrations par rapport à la prédiction continue de Debye, i.e. Pic Boson, semble se déplacer, comme à 2D, vers les pulsations les plus grandes avec l'augmentation de la densité. Notons là-aussi (non montré), comme à 2D, que ce déplacement est beaucoup plus grand que celui incidemment lié à l'existence d'une pulsation de coupure $\omega_{min}(\rho)$. D'autre part, nous notons une forte diminution de l'intensité du pic Boson avec l'augmentation de la densité, comme constaté à 2D.

FIG. 4.13 – Variation de l'intensité $I(\omega_{BP})$ du Pic Boson à 2D et 3D en fonction de la densité ρ . L'intensité $I(\omega_{BP})$ est définie comme étant le maximum des courbes $g(\omega_{BP})/\omega_{BP}^{d-1}$, où d est la dimension, courbes représentées sur les Fig. 4.11 et 4.12. Deux types d'ajustements sont présentés : en loi de puissance et, en insert, de type exponentiel. Nous remarquons une nette diminution de l'intensité $I(\omega_{BP})$ avec l'augmentation de la densité ρ , l'intensité à 3D étant systématiquement inférieure à celle à 2D à densité équivalente.



Pour caractériser plus précisément cette diminution de l'intensité du pic Boson avec l'augmentation de la densité, nous avons représenté sur la Fig. 4.13 une estimation de cette intensité $I(\omega_{BP})$ définie comme le maximum du pic Boson $g(\omega_{BP})/\omega_{BP}^{d-1}$, où d est la dimension, maximum mesuré sur les Fig. 4.11 et 4.12. Sur la Fig. 4.13, ce maximum $I(\omega_{BP})$ est tracé en fonction de la densité ρ à 2D et 3D. Nous remarquons une décroissance de cette intensité avec la densité en loi de puissance à 2D et 3D, comme première estimation. Néanmoins, nous notons qu'un

ajustement de type exponentiel, comme montré en insert de cette même figure, est aussi tout à fait possible. Nous ne discuterons donc pas, dans un premier temps, de l'aspect quantitatif de cette décroissance, nous concentrant uniquement sur son aspect qualitatif pour l'instant : nous discuterons du type de décroissance à la fin de cette partie et montrerons qu'il s'agit bien d'une décroissance en loi de puissance. Aussi apparaît-il sur cette figure, que l'intensité $I(\omega_{BP})$ du pic Boson à 3D est systématiquement inférieure à celle à 2D pour des densités équivalentes. Il en est évidemment de même en fonction de la pression hydrostatique, la diminution de $I(\omega_{BP})$ avec l'augmentation de la pression P étant plus importante à 3D qu'à 2D. Ainsi, à pression équivalente, l'intensité du pic Boson à 2D est de 10 fois supérieure à celle à 3D. En ce sens, il est possible de parler de disparition du pic Boson dans le cas 3D, comme suggéré dans [66, 64], tandis que nous parlerons uniquement d'atténuation de son intensité à 2D.

Une telle diminution de l'intensité $I(\omega_{BP})$ du pic Boson avec l'augmentation de la densité a déjà été observée, notamment par Jund et Jullien [66] dans un verre de silice modélisé numériquement, tout comme par Inamura *et al.* [64] et Sugai et Onodora [72] dans des verres de silice étudiés expérimentalement. Notons en particulier dans [66, 64], qu'outre l'effet d'une telle diminution, les auteurs observent aussi un déplacement de la fréquence associée au pic Boson vers les fréquences les plus hautes. Ainsi, les auteurs conjecturent une disparition du pic Boson aux hautes pressions. De plus, Inamura *al.* [64] observent une dépendance linéaire de l'intensité $I(\omega_{BP})$ avec $\rho^{-1} \propto V$. Ils associent l'effet de disparition de la dynamique aux basses énergies à un rétrécissement des vides structurels de la silice sous densification. Ces auteurs proposent alors l'existence de modes mous liés à ces vides (dans l'esprit des modèles de potentiels mous [90, 91, 93, 101]), qui d'ordinaire participeraient au pic Boson, et sous densification disparaîtraient avec la "destruction" de ces vides. Cette dépendance linéaire de $I(\omega_{BP})$ avec $\rho^{-1} \propto V$ n'est pas retrouvée par Jund et Jullien [66]. Notons qu'il est difficilement possible (voire impossible !) de comparer la structure de nos verres à celle d'un verre de silice par exemple, verre qui exhibe, en effet, l'existence de vides structurels. Il est par conséquent impossible de comparer une telle dépendance linéaire de $I(\omega_{BP})$ avec $\rho^{-1} \propto V$, comme effectué par Inamura *et al.* [64]. En revanche, il est tout de même troublant de constater qu'en l'absence de structures propres, nos verres exhibent aussi une diminution de l'intensité du pic Boson avec l'augmentation de la densité. Pour éclaircir ce point, une étude des vecteurs propres de vibrations, comme suggéré par Jund et Jullien [66], est nécessaire, notamment dans le domaine de vibration du pic Boson, une telle étude pouvant permettre d'identifier les processus moteurs participant à l'émergence d'un tel excès de modes de vibration.

Nous avons effectué une telle étude des vecteurs propres de vibration dans le même esprit que celle réalisée à 2D dans le cas des matériaux amorphes sous pression hydrostatique nulle. Les résultats de cette étude dans nos systèmes sous pression non-nulle sont identiques à ceux obtenus au chapitre précédent à $P \approx 0$. C'est pourquoi nous ne les présenterons pas ici. En revanche, nous allons relever plusieurs points nés des diverses réflexions liés à l'étude suscitée.

Tout d'abord, nous présentons sur la Fig. 4.14 une description de la dépendance de la position du pic Boson avec la pression. Les positions $\omega_{BP}(P)$ du pic Boson sont mesurées sur l'équivalent en pression des courbes présentées sur les Fig. 4.11 et 4.12. Nous avons présenté

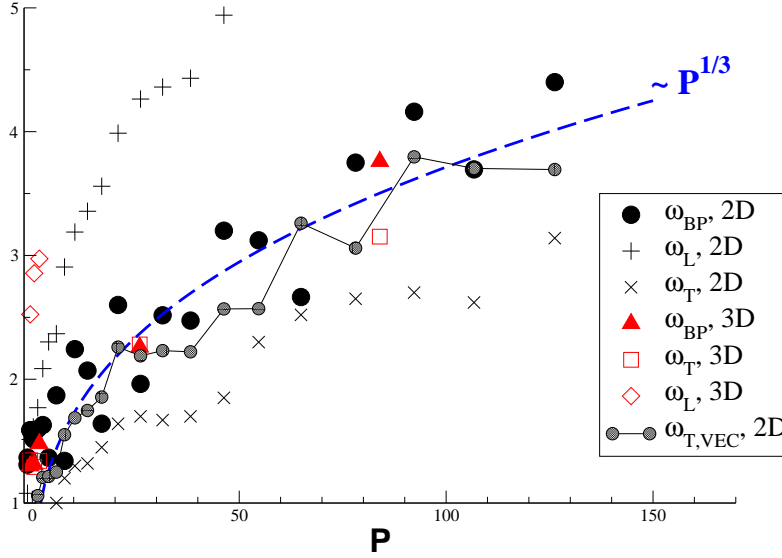


FIG. 4.14 – Variation des positions $\omega_{BP}(P)$ du Pic Bosen tirées des Fig. 4.11 et 4.12, en fonction de la pression P , à 2D et 3D (symboles pleins). Les pulsations associées aux tailles caractéristiques des hétérogénéités élastiques $\xi(P)$ (cf. Fig. 4.9) sont aussi tracées pour les ondes transverses, $\omega_{L,T}(P) \equiv 2\pi C_{L,T}(P)/\xi(P)$, à 2D et 3D. Enfin, les pulsations associées au premier zéro de la fonction de corrélation du bruit dans les vecteurs propres $p = 3$ est représentée (symboles pleins reliés).

sur la Fig. 4.14, les positions $\omega_{BP}(P)$ à 2D et 3D (symboles pleins), ainsi que les valeurs des pulsations $\omega_{L,T}(P) \equiv 2\pi C_{L,T}(P)/\xi(P)$ à 2D et 3D, où les longueurs $\xi(P)$ sont celles associées à la taille des hétérogénéités élastiques, tirées de la Fig. 4.9.

À 2D, nous remarquons que les pulsations $\omega_{L,T}(P)$ associées aux longueurs $\xi(P)$ de corrélations du champ non-affine, encadrent la pulsation du pic Bosen, en accord avec ce qui a été présenté sur la Fig. 3.16 p. 79. Un tel encadrement réside aussi à 3D, et justifie le fait que le pic Bosen paraît être localisé au bord du régime dominé par le champ non-affine, ce, quelle que soit la pression. De plus, nous avons présenté sur la Fig. 4.14 une possible estimation de la variation de $\omega_{BP}(P)$ comme $P^{1/3}$, estimation en accord avec [71]. Dans ce dernier travail, Gurevich *et al.* [71] traitent le pic Bosen comme composé de modes résultants de l'interaction anharmonique entre des phonons du milieu élastique et des phonons quasi-localisés. D'autre part, nous avons détaillé le comportement en pression de la pulsation associée au premier zéro de la fonction de corrélation du bruit dans les vecteurs propres à 2D donnée par :

$$C_p(P, r) \equiv \langle \delta \mathbf{e}(P, p, r) \mid \delta \mathbf{e}(P, p, 0) \rangle \quad (4.5)$$

où $\delta \mathbf{e}(P, p, r)$ est le bruit dans le vecteur propre $\mathbf{e}(P, p, r)$, bruit défini comme :

$$\delta \mathbf{e}(P, p, r) = \mathbf{e}(P, p, r) - \sum_{q \in \mathcal{D}_p} \langle \mathbf{e}(P, p, r) \mid \mathbf{e}_{theo}(P, q, r) \rangle \mathbf{e}_{theo}(P, q, r) \quad (4.6)$$

avec P la pression, p l'index du mode de vecteur d'onde \mathbf{k}_p , et $\mathbf{e}_{theo}(P, q, r)$ l'onde plane théo-

rique associée au mode d'index q et vecteur d'onde \mathbf{k}_q . Rappelons que \mathcal{D}_p est l'ensemble de 4 ou 8 ondes planes q de même longueur d'onde que celle associée au mode p . Le premier zéro de la fonction $C_p(P, r)$ est alors noté $\zeta_{p=3}^1(P)$, pour le mode $p = 3$, constituant le mode de plus grande longueur d'onde à valeur propre non-nulle, et la variation de $\zeta_{p=3}^1$ avec la pression et la densité est présentée sur la Fig. 4.9. Nous constatons sur la Fig. 4.14, que la pulsation associée à cette longueur, définie comme $\omega_{T,VEC}(P) = 2\pi C_T(P)/\zeta_{p=3}^1(P)$, décrit assez correctement la variation en pression de la pulsation ω_{BP} du pic Boson. Rappelons que d'après la Fig. 3.26, cette longueur $\zeta_{p=3}^1(P)$ est indépendante du mode p , et qu'en $\omega_T^* = \omega_L^* = 2\pi C_{L,T}/\xi_{2D}^{L,T}$, cette longueur change de comportement, et devient dépendante du mode p . Nous avons alors montré sur la Fig. 3.26, que le pic Boson se situe à proximité de ce changement de comportement pour $\zeta_{p=3}^1(P)$, ce qui se vérifie à 2D sur cette Fig. 4.14 pour toutes les pressions regardées.

Notons ici un point particulier. Nous constatons sur la Fig. 4.14, que ω_{BP} , $\omega_{T,VEC}$ et $\omega_{L,T}^{2D/3D}$ augmentent avec la pression. D'un autre côté, nous avons constaté dans l'étude sur les vecteurs propres à 2D sous pression non-nulle (non montré ici), que l'index du mode $p_{BP}(P)$ associé au pic Boson diminue avec l'augmentation de la pression. Cet effet, ajouté à la faible dépendance de $\zeta_{p=3}^1(P)$ avec l'augmentation de P comme montré sur la Fig. 4.9, nous a poussé à vérifier la variation de $\omega(P)/C(P) \propto l^{-1}$ à 2D et 3D, où $C(P)$ est une vitesse que nous choisirons en accord avec les quantités regardées, et la pulsation $\omega(P)$ peut être égale aux diverses pulsations énumérées précédemment.

Sur la Fig. 4.15, nous avons tracé sur la figure de gauche, la dépendance en pression de la quantité $\omega_T(P)/C_T(P) \sim \xi^{-1}(P)$ à 2D, où $\xi(P)$ est la longueur de corrélation des hétérogénéités élastiques dans le champ non-affine à 2D et $C_T(P)$ la vitesse des ondes transverses comme montrée sur la Fig. 4.5. De plus, nous avons tracé les rapports $\omega_{BP}(P)/C_T(P) \sim [l_{BP}^T(P)]^{-1}$, avec $\omega_{BP}(P)$ la position du pic Boson à 2D tiré de la Fig. 4.14, $\omega_{T,VEC}(P)/C_T(P) \sim [\zeta_{p=3}^1(P)]^{-1}$, rapport de la pulsation associée au premier zéro de la fonction (4.5) avec $C_T(P)$, et finalement, en pointillés sur cette figure de gauche, l'inverse de la longueur d'onde associée au pic Boson, calculée à partir du facteur de structure transverse défini comme :

$$f_T(P, \mathbf{k}, \omega) \equiv \frac{1}{N} \left\langle \left| \sum_{j=1}^N \hat{\mathbf{k}} \wedge \mathbf{e}(P, \omega, \mathbf{r}_j) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} \right|^2 \right\rangle \quad (4.7)$$

où $\hat{\mathbf{k}} = \mathbf{k}/k^2$, et $\mathbf{e}(P, \omega, \mathbf{r})$ le vecteur propre. À partir de (4.7), la longueur d'onde $\lambda_T(P)$ associée au pic Boson est donnée par $\text{MAX}_{\mathbf{k}} \{f_T(P, \mathbf{k}, \omega_{BP})\}$, où $|\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda_T(P)$.

D'autre part, sur cette même Fig. 4.15, mais figure de droite, la dépendance en pression de $\omega_T(P)/C_T(P) \sim \xi^{-1}(P)$ à 3D a été tracée, avec cette fois-ci $\xi(P)$ la longueur de corrélation des hétérogénéités élastiques dans le champ non-affine à 3D. De plus, le rapport $\omega_{BP}(P)/C_T(P) \sim [l_{BP}^T(P)]^{-1}$, où $\omega_{BP}(P)$ est la position du pic Boson à 3D comme donné sur la Fig. 4.14, a été donné sur cette Fig. 4.15, figure de droite.

Nous remarquons alors, sur cette Fig. 4.15, que l'inverse de la longueur d'onde associée au pic Boson, $[l_{BP}^T(P)]^{-1} \approx \lambda_T^{-1}(P)$, est à peu près constante avec l'augmentation de la pression P à 2D comme à 3D. Notons, là-aussi, qu'en l'absence de barres d'erreur, ce résultat est à prendre avec circonspection, tout comme les variations des autres quantités présentées sur cette figure.

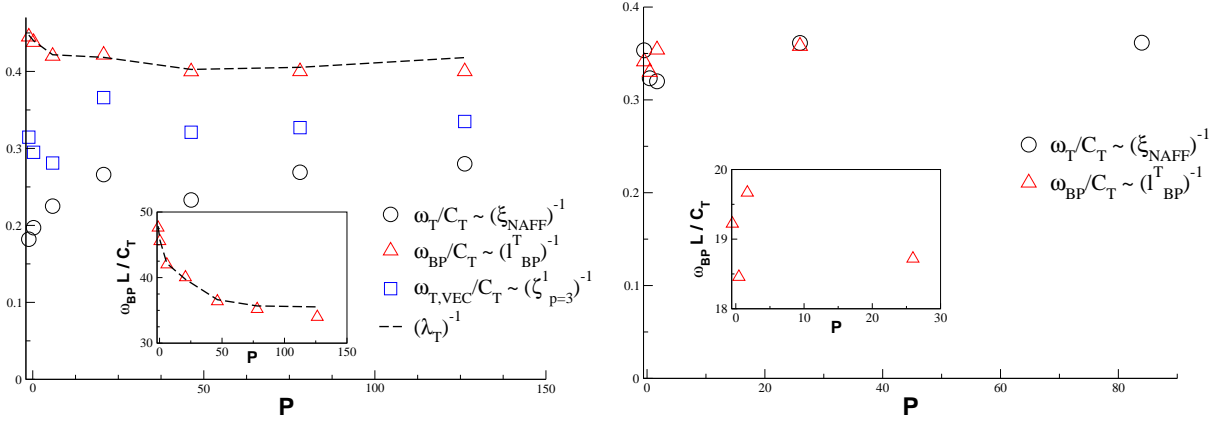


FIG. 4.15 – **Gauche** : dépendance en pression des rapports ω_T/C_T , ω_{BP}/C_T , $\omega_{T,VEC}/C_T$ et de l’inverse de la longueur d’onde maximisant le facteur de structure transverse (4.7) en $\omega = \omega_{BP}$, pour les systèmes à 2D. $C_T(P)$ est définie comme étant la vitesse des ondes transverses en fonction de la pression. *Insert* : variation de $\omega_{BP}(P)L(P)/C_T(P)$ en fonction de P . **Droite** : dépendance en pression des rapports ω_T/C_T et ω_{BP}/C_T à 3D. *Insert* : variation de $\omega_{BP}(P)L(P)/C_T(P)$ à 3D.

D’autre part, nous constatons que les inverses $\xi^{-1}(P)$ à 2D et 3D, et $[\zeta_{p=3}^1(P)]^{-1}$ à 2D, varient identiquement, semblant augmenter légèrement avec l’augmentation de P .

Ainsi, ce que suggèrent les résultats présentés sur la Fig. 4.15 est que, si le décalage vers les pulsations les plus grandes de la pulsation ω_{BP} du pic Boson est observé dans nos simulations, comme expérimentalement et numériquement [71, 66, 67, 64, 68, 72, 73, 65, 75, 101], cette pulsation semble s’adapter à l’effet de la pression sur les vitesses des ondes élastiques dans le matériaux. Au cours de l’étude que nous avons réalisée concernant les vecteurs propres de vibration (étude non montrée), nous avons remarqué que la pression ne modifiait pas le comportement des vecteurs propres, comportement montré pour le cas $P \approx 0$ dans la Section 3.3.3. Ce résultat va dans le sens de ce qui est montré sur la Fig. 4.15, à savoir qu’il faut “voir” le pic Boson comme l’inverse d’une longueur d’onde indépendante de la pression. Une telle conclusion est alors aussi valable à 3D.

Notons que ce résultat est en accord avec les lois d’échelle à 2D représentées sur la Fig. 3.14, qui montrent notamment que s’il existe une longueur $\xi_{2D}^{L,T}$ qui dépend de l’onde considérée, la pulsation $\omega_L^* \approx \omega_T^*$. Nous nous attendons alors à une telle absence de variation avec P de $[l_{BP}^L(P)]^{-1} \approx \lambda_L^{-1}(P)$, où $\lambda_L^{-1}(P)$ est définie identiquement à $\lambda_T^{-1}(P)$ mais pour le facteur de structure longitudinal $f_L(P, \mathbf{k}, \omega) \equiv N^{-1} \langle |\sum_{j=1}^N \hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{e}(P, \omega, \mathbf{r}_j) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j}|^2 \rangle$. Notons que pour effectuer une telle étude, il nous faudrait des systèmes de plus grande taille $L(P)$, puisque si $\xi_{2D}^T(P) \sim C_T(P)\omega_T^*(P) < L(P)$, il est possible que $\xi_{2D}^L(P) \sim C_L(P)\omega_L^*(P) \geq L(P)$, ce qui est le cas dans nos systèmes contenant $N = 10000$ particules pour les densités $\rho = 1.2, 1.29, 1.384$. Ce raisonnement est alors aussi valable à 3D.

Si un *scaling* $\omega(P)/C(P) \propto l^{-1}$ semble prédire correctement l’invariance sous l’effet de la pression de la position du pic Boson, nous avons entrepris d’effectuer une autre remise à l’échelle des pulsations, de la forme $\omega(P)L(P)/C(P) \sim cste$, où $L(P)$ est la taille de la cellule

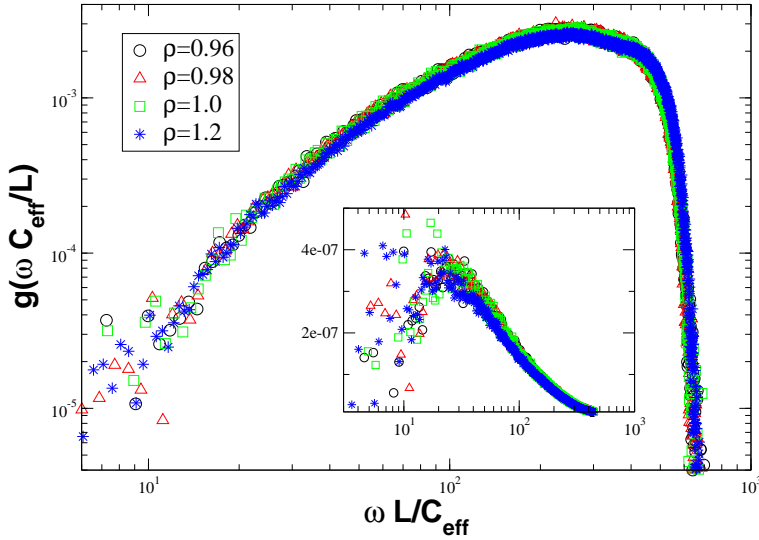


FIG. 4.16 – Densités d'états des quantités $\omega(P)L(P)/C_{eff}$ avec $C_{eff} = (2C_T^{-3}(P) + C_L^{-3}(P))^{-1/3}$ et $L(P)$ la taille des systèmes, pour différentes pressions à 3D. La transformation d'échelle (4.8) a été appliquée aux densités d'états $g(\omega)$ présentées sur la Fig. 4.12. Nous remarquons que toutes les densités d'états dans le nouveau jeu de variables se superposent plus ou moins (notons l'échelle log–log utilisée). **Insert :** $g(\omega C_{eff}/L)/(\omega L/C_{eff})^2$ pour différentes densités, faisant apparaître le pic Boson, dont le déplacement est moins net dans ce jeu de variables.

de simulation. Objectivement, il apparaît qu'une telle remise à l'échelle montre une dépendance avec l'augmentation de P comme montré sur l'insert de la Fig. 4.15. En outre, celle-ci est aussi applicable aux densités d'états des modes de vibration, ceci en effectuant la transformation d'échelle :

$$\omega(P) \longmapsto \frac{\omega(P)L(P)}{C_{eff}} \quad \text{et} \quad g(\omega(P)) \longmapsto g\left(\frac{\omega(P)C_{eff}}{L(P)}\right) \quad (4.8)$$

où $C_{eff} = ((d-1)C_T^{-d}(P) + C_L^{-d}(P))^{-1/d}$ est une vitesse effective, et d est la dimension spatiale. Nous avons représenté la transformation d'échelle (4.8) à 3D sur la Fig. 4.16. Sur cette figure, les densités d'états $g(\omega)$ présentées sur la Fig. 4.12 ont subi le jeu de transformations suscitée. Ainsi, dans ce nouveau jeu de coordonnées, nous remarquons sur la Fig. 4.16 que les densités d'états des modes de vibrations sous différentes densités à 3D se superposent. De même, comme montré en insert de cette figure, la densité d'état dans ce jeu de variable divisée par la pulsation transformée (4.8) à 3D, i.e. $g(\omega C_{eff}/L)/(\omega L/C_{eff})^2$, montre un pic dont la position correspond au pic d'excès de modes de vibrations du pic Boson, apparaissant sur la Fig. 4.12 droite défini ici comme $\omega_{BP}(P)L(P)/C_{eff}(P)$. Toutefois, notons sur la Fig. 4.16, que la position de ce pic $\omega_{BP}(P)L(P)/C_{eff}(P)$ semble dépendre de la pression, ou tout du moins, que la superposition des pics définis par le rapport $g(\omega C_{eff}/L)/(\omega L/C_{eff})^2$ n'est pas très nette. Dans le jeu de coordonnées (log–log) utilisé, une telle variation peut tout à faire conduire à la dépendance de $\omega(P)L(P)/C(P)$ avec P , comme observée en insert de la Fig. 4.15. Ceci semblerait confirmer le fait que le pic Boson n'est pas associé à une fréquence caractéristique, mais plutôt à une longueur d'onde caractéristique. Notons qu'à 2D, ces résultats se vérifient aussi (non montré).

Ainsi, la position de l'intensité maximale du pic dans $g(\omega C_{eff}/L)/(\omega L/C_{eff})^{(d-1)}$, où d est

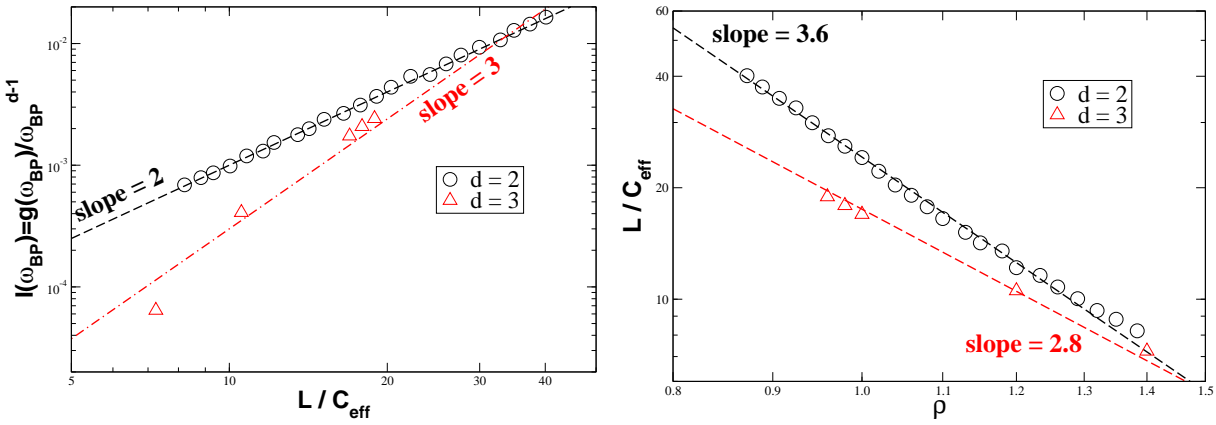


FIG. 4.17 – **Gauche** : dépendance de l'intensité du Pic Boson $I(\omega_{BP}(P)) \equiv g(\omega_{BP}(P))/\omega_{BP}^{(d-1)}(P)$ avec le rapport $L(P)/C_{eff}(P)$ comme un test de la loi d'échelle (4.9). Nous constatons qu'à 2D, $I(\omega_{BP}(P)) \propto (L(P)/C_{eff}(P))^2$ et à 3D $I(\omega_{BP}(P)) \propto (L(P)/C_{eff}(P))^3$, ce qui entérine la loi d'échelle (4.9). **Droite** : dépendance du rapport $L(P)/C_{eff}$ avec la densité ρ à 2D et 3D. Les lois de puissance apparaissant sur cette figure, conjuguées à la loi d'échelle (4.9) fournissent les exposants à 2D et 3D de la Fig. 4.13 pour la dépendance de $I(\omega_{BP})$ avec la densité ρ .

la dimension, nous permet d'écrire $g(\omega_{BP}C_{eff}/L)/(\omega_{BP}L/C_{eff})^{(d-1)} \sim cste$, d'où l'on tire la loi d'échelle pour l'intensité du Pic Boson :

$$I(\omega_{BP}(P)) \equiv \frac{g(\omega_{BP}(P))}{\omega_{BP}^{(d-1)}(P)} \sim \left(\frac{L(P)}{C_{eff}(P)} \right)^d \quad (4.9)$$

Une loi d'échelle comme celle donnée par l'Éq. 4.9 a été vérifiée dans nos systèmes à 2D et à 3D, et est tracée sur la Fig. 4.17 gauche. Sur cette figure, nous avons tracé l'intensité du pic Boson $I(\omega_{BP}(P)) \equiv g(\omega_{BP}(P))/\omega_{BP}^{(d-1)}(P)$ à 2D et à 3D, en fonction du rapport $L(P)/C_{eff}(P)$. Nous observons alors, sur cette Fig. 4.17 gauche, qu'à 2D, $I(\omega_{BP}(P)) \propto (L(P)/C_{eff}(P))^2$ et à 3D, $I(\omega_{BP}(P)) \propto (L(P)/C_{eff}(P))^3$, dépendances dimensionnelles en accord avec la loi d'échelle (4.9).

D'autre part, sur la Fig. 4.17 droite, la dépendance avec la densité du rapport $L(P)/C_{eff}$ est tracé à 2D et 3D. Un tel tracé est motivé par la valeurs des exposants apparaissant sur la Fig. 4.13 pour la variation de l'intensité du pic Boson $I(\omega_{BP})$ avec la densité ρ . Nous trouvons, sur cette Fig. 4.17, qu'à 2D, $L(P)/C_{eff}$ varie comme $\rho^{-3.6}$, ce qui conduit, en conjonction avec l'exposant $d = 2$ de la loi d'échelle (4.9), à une variation $I(\omega_{BP}) \propto \rho^{-7.2}$, en accord avec l'exposant -7.5 présenté à 2D sur la Fig. 4.13. À 3D, $L(P)/C_{eff}$ varie comme $\rho^{-2.8}$, soit avec $d = 3$ dans (4.9), $I(\omega_{BP}) \propto \rho^{-8.4}$, là-aussi, en bon accord avec l'exposant -8.5 à 3D sur la Fig. 4.13.

4.4 Conclusion

Dans cette problématique de l'influence de la pression sur les propriétés mécaniques et vibrationnelles de matériaux amorphes modèles, nous nous sommes attachés à essayer de répondre à différents points abordés, notamment, dans le cas des amorphes sous pression hydrostatique nulle.

Tout d'abord, dans une première partie, l'effet de la pression sur les propriétés structurelles de matériaux amorphes de type Lennard-Jones a été abordé. Nous avons alors montré que la pression ne modifiait pas la structure amorphe de nos matériaux, et d'autre part mis en évidence que quelles que soient les pressions étudiées, les contraintes gelées contribuaient de façon moindre que les raideurs à l'état de contrainte à température nulle.

Dès lors, l'état structurel sous pression de nos matériaux à température nulle, nous avons entrepris de mettre en oeuvre un protocole de déformation uniaxiale en élongation, ceci afin de déterminer tout d'abord les variations des coefficients élastiques de nos matériaux sous contrainte. Cette étude, comme dans le cas des amorphes Lennard-Jones sous pression hydrostatique nulle, a mis en évidence l'existence d'un champ non-affine responsable d'un écart dans la prédiction des coefficients élastiques à partir de la formule de Born. Ainsi, si les modules de compressions sont identiques par les deux méthodes de Born et d'élongation uniaxiale, les coefficients de Lamé sont différents dans le cas de la dernière méthode, avec des modules de cisaillements sous-estimés par la formulation de Born et dépendants de la pression. Si cet effet suggère que le champ non-affine est principalement associé à la déformation sous cisaillement, ce, quelle que soit la pression, nous avons pu caractériser la structure de ce champ non-affine, et avons montré que celui-ci possédait une composante rotationnelle dominante pour toutes les pressions étudiées. Nous avons alors eu la possibilité d'estimer la taille caractéristique des structures rotationnelles mises en jeu dans le champ non-affine, et avons montré que celle-ci diminuait légèrement avec l'augmentation de P .

L'influence de ces hétérogénéités élastiques dans nos systèmes sous pression a été abordée par l'étude des densités d'états des modes de vibrations, à 2D par diagonalisation de la matrice dynamique, et à 3D par la donnée de la fonction d'auto-corrélation des vitesses. Nous avons alors montré qu'il existait un excès de modes de vibration dans nos matériaux, excès dont la position se déplace vers les plus hautes fréquences avec l'augmentation de la pression, et dont l'amplitude diminue avec une telle augmentation. Nous avons alors montré que la position de cet excès de modes de vibration, i.e. Pic Boson, se déplaçait avec P comme la fréquence associée à la taille des hétérogénéités élastiques dans le champ non-affine et dans les vecteurs propres de vibrations de plus grande longueur d'onde. Cet aspect confirme alors le fait que quelle que soit la pression, la position du pic Boson se situe près du régime dominé par le champ non-affine.

Dans une étude à 2D et 3D, nous avons aussi mis en évidence le fait que ce déplacement de la fréquence du pic Boson était inhérent à l'augmentation des vitesses du son dans le matériau avec l'augmentation de la pression P , l'inverse de la longueur d'onde associée au pic Boson ne dépendant pas de P et restant à peu près constante pour tout P . Nous avons alors relevé le fait que la quantité pertinente dans cette étude des propriétés vibrationnelles des amorphes sous pression est la longueur d'onde et non la pulsation. Cette dernière étude nous a alors amené

à caractériser la décroissance en intensité du pic Boson avec l'augmentation de la pression P , notamment en montrant que celle-ci varie comme un rapport entre la taille du système et une vitesse effective pour les ondes élastiques, le tout à une puissance égale à la dimension spatiale.

CHAPITRE 5

PLASTICITÉ D'UN VERRE DE LENNARD-JONES : NANO-RHÉOLOGIE QUASISTATIQUE

Ces dernières années ont vu se développer un grand nombre d'études numériques et expérimentales sur les propriétés de réponse mécanique des solides amorphes. Dans les Chap. 3 et Chap. 4, nous avons, entre autres, montré que la réponse de matériaux amorphes modèles de type Lennard-Jones dans le régime élastique, et sous différents types de sollicitations, exhibait un champ de déplacement non-affine, champ différent de celui prédit par la théorie continue de l'élasticité. Nous avons alors montré que ce champ non-affine met en évidence l'existence de structures rotationnelles de tailles mésoscopiques, structures emmagasinant une grande quantité de l'énergie élastique présente dans le matériau, et responsables d'une diminution de la valeur du coefficient de cisaillement par rapport à son estimation à l'aide de la théorie continue de l'élasticité.

Naturellement, la nature de ce champ non-affine dans le régime élastique pose la question de son évolution, lorsqu'une sollicitation appliquée au matériau contraint celui-ci à répondre dans un régime de déformation irréversible. Néanmoins, par opposition avec l'étude de la plasticité dans les cristaux, la réponse de matériaux amorphes dans le régime de déformation plastique est encore de nos jours mal comprise, notamment lorsqu'il s'agit d'identifier les processus microscopiques mis en jeu au cours d'une telle déformation. De récents travaux ont tout de même permis d'appréhender cette problématique de manière plus ou moins consensuelle.

Pour situer cette problématique, mentionnons schématiquement les diverses étapes qui ont conduit à l'étude de la plasticité dans les matériaux amorphes. Dans différents types de systèmes (granulaires [248, 249], mousses [250, 235], émulsions [248, 237], micelles [251, 252]...), la mesure expérimentale de la loi de comportement $\underline{\underline{\sigma}} = \mathcal{G}(\underline{\underline{\epsilon}}, \underline{\underline{\dot{\epsilon}}}, \dots)$ en réponse à un cisaillement dépendant du temps par exemple, met en évidence une réponse intermittente de ces systèmes, tout comme de manière plus générale un comportement rhéologique non-linéaire, i.e. non-Newtonien, avec une viscosité qui peut dépendre du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$, tout comme mettre en évidence l'existence d'un seuil de contrainte d'écoulement σ_Y ... Une telle réponse intermittente, apparaissant sur la courbe contrainte-déformation $(\sigma - \epsilon)$ [231, 232, 253] par une

multitude de sauts, est dépendante du taux de déformation $\dot{\gamma}$ appliqué, de la température T et de la taille des systèmes étudiés [253], et diminue avec l'augmentation d'au moins une de ces trois quantités. Ce que suggère ce type de réponse est l'existence d'une déformation hétérogène du matériau.

Dès lors, diverses études numériques et théoriques se sont attachées à développer des modèles permettant d'appréhender cette problématique. En premier lieu, des approches hydrodynamiques ont été élaborées pour caractériser notamment une possible localisation de la déformation due à une instabilité hydrodynamique [233, 238, 239, 240]. Ces approches sont à différencier de modèles phénoménologiques qui traitent de cette intermittence par des processus mésoscopiques de redistribution de contraintes via des événements élémentaires de cisaillement, les redistributions de contraintes entre ces événements conduisant à une localisation de la déformation [241, 242, 243, 247].

L'utilisation de l'outil numérique a alors été motivé par la possibilité de "tester" ces différentes approches théoriques. Ainsi, des techniques de Dynamique Moléculaire à $T \neq 0$ ont été appliquées, afin d'étudier en détails le comportement rhéo-fluidifiant des matériaux expérimentaux. Parmi les études les plus récentes, citons les travaux de Yamamoto *et al.* [230], Rottler *et al.* [254, 255], Falk *et al.* [233] et Varnik *et al.* [244, 245]. La limite d'utilisation des techniques de Dynamique Moléculaire réside dans l'échelle de temps trop petite accessible numériquement, ce qui oblige à étudier des taux de cisaillements $\dot{\gamma}$ très élevés si l'on veut se restreindre à modéliser les comportements des matériaux expérimentaux. D'un autre côté, Malandro et Lacks [229] ont montré que par la donnée d'un protocole numérique dit quasistatique, il était possible de modéliser certains matériaux expérimentaux [234] dans la limite $\dot{\gamma} \ll 1$ et pour $T \ll T_g$, typiquement $T = 0$. Par la donnée d'un tel protocole de cisaillement, Malandro et Lacks [229] ont alors montré que lorsque le comportement du matériau devient irréversible, cela se passe après une limite spinodale atteinte par le système, conduisant à une localisation de l'écart du champ de déplacement au champ de déformation affine. En revanche, leur approche ne prédit pas la manière selon laquelle de tels réarrangements localisés s'effectuent. Plus récemment, une étude de Maloney et Lemaître [231] utilisant le même type de protocole quasistatique a montré que ces réarrangements s'effectuent en cascades, orientés selon l'axe principal de la déformation.

L'écart observé par Malandro et Lacks [229] a été identifié, par exemple, par Falk et Langer [233] en terme de "Shear Transformation Zones" (STZ) dans le cas des émulsions, et ces STZ ont alors été considérées comme des processus élémentaires pour le comportement viscoplastique de ces matériaux. En revanche, ces STZ n'ont à priori jamais été identifiées directement, contrairement aux réarrangements de type $T1$ observés par Kabla *et al.* [234] dans des mousses. Finalement, il a été montré par Picard *et al.* [247] et Baret *et al.* [242] à l'aide de modèles mésoscopiques incluant de l'élasticité à longue portée, que les événements plastiques localisés peuvent s'organiser statistiquement pour générer des zones fragilisantes sur lesquelles la déformation peut se localiser.

La problématique à l'heure actuelle réside donc dans la question de savoir si la localisation de la déformation émerge d'une instabilité de modes hydrodynamiques (par exemple STZ) ou bien d'une redistribution mésoscopique des contraintes. Dans cette étude, nous allons appliquer le protocole de déformation quasistatique développé par Malandro et Lacks [229] à l'étude des réarrangements plastiques dans nos verres de Lennard-Jones à 2D. Tirant partie de l'existence

des hétérogénéités élastiques responsables du champ non-affine dans le régime élastique, nous allons développer une étude détaillée des processus élémentaires de la plasticité dans nos verres de Lennard-Jones sous cisaillement quasistatique, ainsi qu'une étude de suivi de particules témoins afin de caractériser le flot de déformation plastique.

5.1 Protocole numérique et loi de comportement

Les systèmes utilisés pour cette étude sont les mêmes que ceux utilisés dans les Chap. 2 Section 2.2 et Chap. 3 Sections 3.2 et 3.3 à 2D, à savoir des configurations contenant $N = 10000$ particules avec une densité $\rho = 0.925$, sous pression hydrostatique $P \approx 0.23$ à $T = 0$ (cf. Tab. 2.1, p. 19).

Le protocole de déformation quasistatique en cisaillement, appliqué à ces configurations à 2D, est représenté sur la Fig. 5.1. Il consiste à imposer un déplacement δu_x à toutes les particules comprises dans le "mur" supérieur, parallèlement à ce mur, ce, en contraignant le mur inférieur à rester fixé. Un certain nombre, noté n , d'incrément de déplacements δu_x sont alors imposés au système, en laissant, à chaque incrément de déformation, la possibilité au système de relaxer vers sa position d'équilibre la plus proche, tout en conservant les bords fixés. Un algorithme HFTN (cf. p. 13) a été utilisé pour minimiser l'énergie potentielle du système à chaque incrément. Le déplacement imposé aux bords $\delta u_x = 10^{-2}$ a été choisi de telle manière à obtenir un taux de cisaillement $\epsilon_{xy} \equiv \delta u_x / (2L_y) \approx 5 \cdot 10^{-5}$, soit en-dessous du seuil d'élasticité à 2D comme obtenu dans la Section 3.2. Dans ce protocole numérique, notons que les processus de dissipation sont supposés homogènes et proportionnels à la vitesse locale.

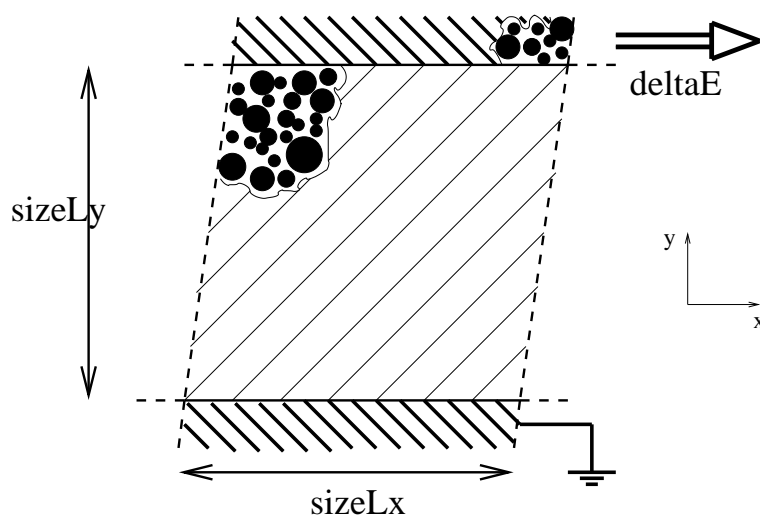


FIG. 5.1 – Figure schématique représentant le protocole de déformation de cisaillement quasistatique à 2D utilisé dans nos simulations. Les murs supérieurs et inférieurs contiennent des particules Lennard-Jones "gelées", la direction parallèle à la déformation conservant une périodicité.

Comme représenté sur la Fig. 5.1, nous avons choisi des épaisseurs de mur de 2 distances interatomiques, i.e. contenant en moyenne 200 particules chacun pour des systèmes qui en contiennent $N = 10000$. Dans ces conditions, la dimension réelle des systèmes de $N = 10000$ particules sous une densité de $\rho = 0.925$ est donnée par $L_x = 104\sigma$ et $L_y = 100\sigma$. Notons que d'autres tailles de systèmes ont été étudiées sous la même densité $\rho = 0.925$ avec des dimensions sous même géométrie $(L_x, L_y) = (20, 196), (30, 296), (40, 396), (50, 496)$. D'autre part, nous avons généré 20 configurations indépendantes pour la taille $(L_x, L_y) = (100, 104)$ avec un

maximum de déformation de 25% (5000 pas incréments) ainsi qu'une seule avec un maximum de déformation de 170% (34000 incréments) ce dernier permettant d'augmenter la statistique dans le régime d'écoulement plastique comme nous le verrons plus loin. Finalement, une seule configuration pour toutes les autres tailles a été générée. En dernier lieu, les coefficients de Lamé moyens mesurés par les lois d'Hooke (cf. protocole p. 53) sont $\lambda \approx 39.5$ et $\mu \approx 11.7$, ce qui conduit à un coefficient de Poisson $\nu \approx 2/3$ (supérieur à $1/2$, ce qui est possible à 2D) pour les systèmes contenant $N = 10000$ particules.

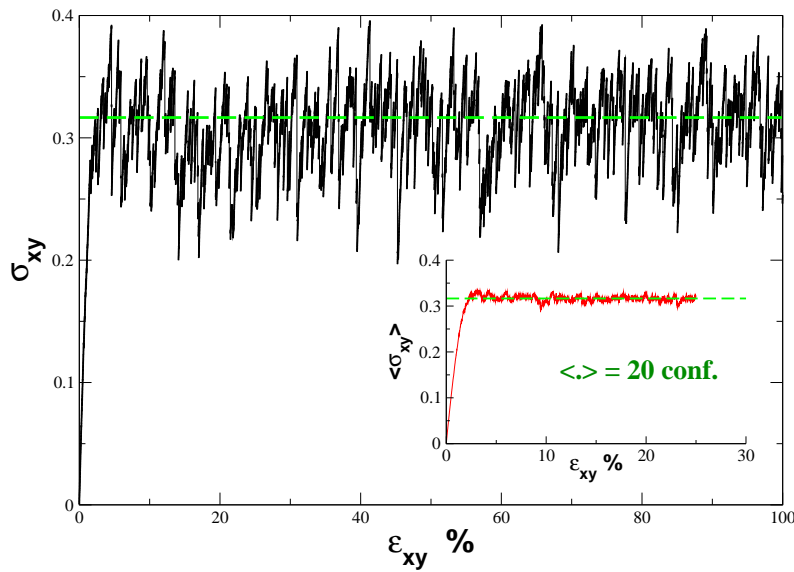


FIG. 5.2 – Loi de comportement de contrainte-déformation ($\sigma - \varepsilon$) dans un verre Lennard-Jones à 2D contenant $N = 10000$ particules à $T = 0$ sous protocole de cisaillement quasistatique, et pour une seule configuration déformée à 100%. Deux régimes apparaissent sur cette courbe : un régime linéaire et un régime d'écoulement plastique. Notons que le régime élastique (réversible) linéaire est restreint à des elongations de l'ordre de 10^{-4} . En pointillés, valeur moyenne du régime d'écoulement plastique calculée sur l'insert de cette figure, i.e. pour un ensemble de 20 configurations. Cette régression est uniquement mise en évidence afin de rendre compte de l'amplitude des fluctuations de contraintes dans le régime d'écoulement plastique pour une seule configuration de cette taille. **Insert** : courbe de contrainte déformation moyennée sur un sensmble de 20 configurations ayant subi 25% de déformation. En pointillés, régression dans le régime d'écoulement plastique.

Une fois la donnée des systèmes étudiés et du protocole numérique, nous discutons en premier lieu de la loi de comportement de contrainte-déformation ($\sigma - \varepsilon$) dans nos verres Lennard-Jones 2D. Une telle loi de comportement est présentée sur la Fig. 5.2, où la contrainte σ_{xy} est mesurée sur une seule configuration déformée à 100%, en fonction du taux de déformation ε_{xy} appliqué sur le bord supérieur de la cellule de simulation, conformément à la Fig. 5.1. Nous pouvons identifier deux régimes sur cette figure : le premier correspond à une augmentation linéaire de la contrainte avec la déformation, tandis que le second, lui, exhibe un écoulement plastique intermittent fortement bruité, avec une contrainte de cisaillement moyenne à peu près constante

(en pointillés). La partie linéaire, i.e. premier régime, ne constitue pas un régime entièrement réversible. En vérité, le régime linéaire élastique réversible est restreint, pour nos systèmes, à $\epsilon_{xy} \leq 10^{-4}$ comme mentionné dans la Section 3.2. Pour $10^{-4} \leq \epsilon_{xy} \leq \epsilon_{xy}^{(p)}$, la contrainte de cisaillement évolue principalement linéairement avec l'augmentation de la déformation, mais fait apparaître de petits sauts (non visibles), mettant en évidence des pertes énergétiques irréversibles dans ce régime. Le seuil $\epsilon_{xy}^{(p)} \approx 1.5\%$ ne semble pas dépendre de la taille des systèmes, du moins pour les configurations que nous avons vérifiées.

Après le régime linéaire, la contrainte de cisaillement atteint un plateau très bruité caractéristique de l'écoulement plastique. Dans ce second régime de la courbe $(\sigma - \epsilon)$, les fluctuations de la contrainte de cisaillement sont plus grandes (cf. Fig. 5.4), diminuant après moyenne sur plusieurs configurations, comme montré en insert de la Fig. 5.2 où les moyennes ont été effectuées sur un ensemble de 20 configurations déformées à 25%. Dans ce régime d'écoulement plastique, les pertes énergétiques sont au moins d'un ordre de grandeur plus grandes que dans le régime linéaire précédent le régime d'écoulement, et sont d'autre part largement distribuées. Nous attendons ainsi, dans ce régime fluctuant, un autre type de réponse microscopique dans nos systèmes.

Aussi, avant d'analyser la réponse à l'échelle atomique du système dans ces deux régimes, il est intéressant de se donner une représentation du champ de déplacement cumulé dans la direction imposée par le cisaillement. Une telle représentation est tracée sur la Fig. 5.3, où le déplacement cumulé des particules a été moyenné pour chaque distance y du mur en déplacement, i.e. mur supérieur, sur une couche d'épaisseur de l'ordre de 4σ . Nous remarquons sur la Fig. 5.3 une large bande de cisaillement au centre de la cellule de simulation, tandis que les particules proches des bords sont influencées par la présence des murs, i.e. les particules du bas ne suivent pas la déformation tandis que celles du haut suivent le mur en mouvement.

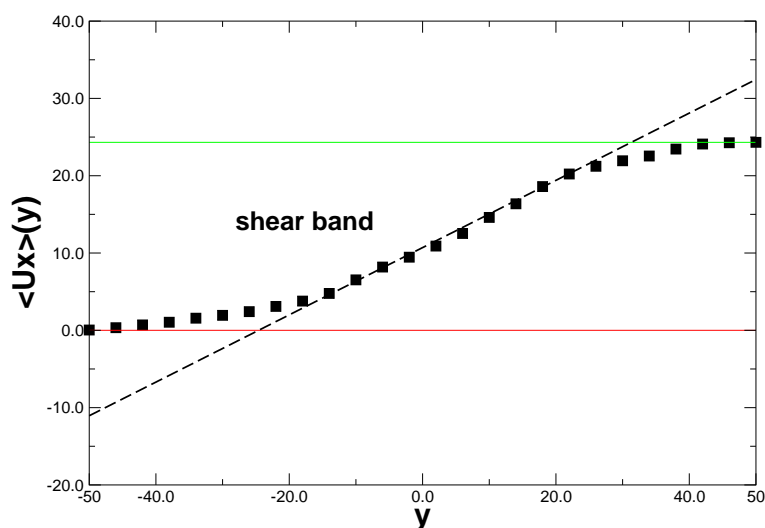


FIG. 5.3 – Champ de déplacement cumulé dans la direction x de la sollicitation pour différentes distances y au mur mobile (mur supérieur). Chaque couche de position y possède une largeur de 4σ , les champs de déplacement cumulé des particules étant moyennés sur chacune des couches. Nous voyons apparaître une large bande de cisaillement au centre de la cellule de simulation.

Il est difficile de déterminer si la taille de cette bande de cisaillement est liée à la taille finie de la cellule de simulation, entre autres car pour des systèmes de plus grandes tailles, plusieurs bandes peuvent coexister, même pour des déformations élevées. Notons que dans nos simulations, la zone de cisaillement cumulée prend place loin des bords, ce qui n'est pas le cas dans

des expériences et simulations sur des mousses à 2D en cellule de Couette [234, 235], ou bien dans des émulsions [248], pour lesquelles le cisaillement se localise aux bords.

Nous avons ainsi montré dans cette partie, que la réponse en cisaillement quasistatique de nos matériaux amorphes à 2D exhibait deux types de régimes distincts visibles sur la courbe de contrainte-déformation. Dans un premier régime élastique réversible, les champs de déplacements générés par l'application d'une telle sollicitation sont du même ordre que ceux représentés en cisaillement notamment sur la Fig. 3.2 p. 56, i.e. un régime de réponse avec une forte dominante non-affine. En revanche, nous avons noté que ce régime élastique réversible ne représentait qu'un faible taux de déformation, le reste du régime linéaire de déformation apparaissant sur la loi de comportement étant un régime élastique avec possibilité d'événements irréversibles, comme nous allons le voir dans la prochaine section. Le deuxième régime apparaissant sur la courbe de contrainte-déformation montre l'existence d'une multitude de sauts de contraintes, identiquement aux modèles présentés en introduction de ce chapitre. Nous avons alors noté qu'un tel comportement rhéologique pouvait supposer l'existence d'événements de natures différentes de ceux apparaissant dans le régime élastique. D'autre part, une étude de déplacements cumulés a pu mettre en évidence l'existence de bandes de cisaillements localisées au centre de la cellule de simulation.

Dans la prochaine section, nous allons essayer de caractériser les processus élémentaires en jeu dans les deux régimes suscités.

5.2 Analyse des réarrangements plastiques locaux

Dans cette partie, nous allons faire usage des propriétés intrinsèques liées au protocole numérique de déformation en cisaillement quasistatique. En outre, nous allons utiliser la distinction faite précédemment entre les comportements dissipatif apparaissant dans le régime linéaire, et celui apparaissant dans le régime d'écoulement plastique, pour effectuer deux études distinctes, isolant ainsi deux types d'événements plastiques. Cette étude des réarrangements plastiques locaux se justifie par l'analyse suivante.

Nous avons représenté sur la Fig. 5.4 les histogrammes $N(\Delta\sigma_{xy})$ des sauts en contraintes $\Delta\sigma_{xy}$ apparaissant sur la courbe de contrainte-déformation $(\sigma - \epsilon)$ de la Fig. 5.2. Notons que la donnée de ces histogrammes est équivalente à celle des distributions des sauts d'énergie δE [231] dans notre protocole à déformation imposée. Sur la Fig. 5.4, est représenté en cercles pleins l'histogramme des sauts de contraintes, calculés pour une seule configuration déformée sur 34000 incréments, pour tous les événements de sauts en contraintes. Seule cette distribution est normalisée à 1. D'autre part, sur cette figure, nous présentons les distributions des sauts $\Delta\sigma_{xy}$ pour certains types d'événements, classés en différentes catégories suivant l'amplitude du plus grand champ de déplacement U_{max} mesuré dans l'échantillon (notons que ce champ de déplacement maximum est souvent localisé au bord d'une bande de cisaillement, nous y reviendrons plus loin). Ces histogrammes ne sont alors pas normalisés, permettant ainsi de caractériser leur contribution à la distribution totale de tous les sauts de contraintes. De même, nous avons représenté la distribution (non normalisée) des sauts de contraintes pour tous les événements apparaissant dans le régime linéaire de la courbe $(\sigma - \epsilon)$, et moyennés sur un ensemble de 10

configurations.

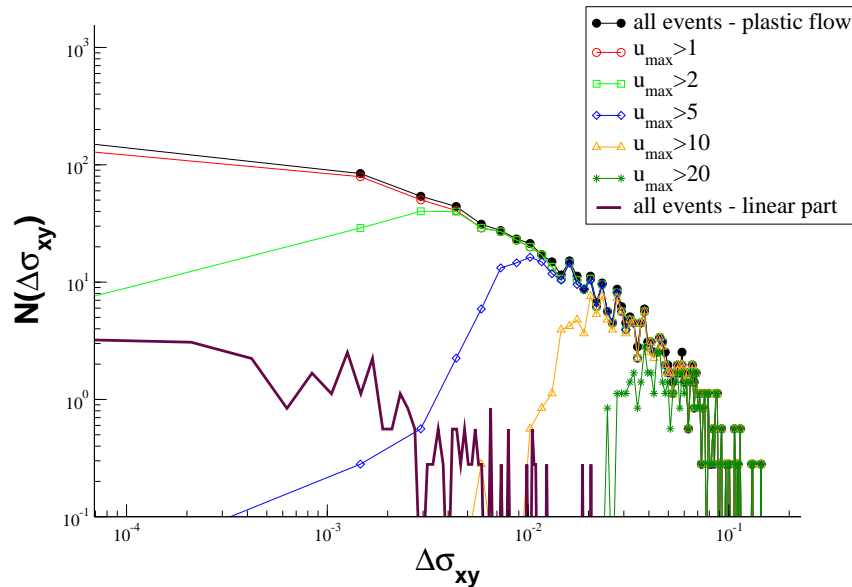


FIG. 5.4 – Histogramme $N(\Delta\sigma_{xy})$ des sauts de contraintes apparaissant sur la Fig. 5.2, calculés pour une configuration déformée sur 34000 incréments. Nous présentons, en premier lieu, l’histogramme de tous les événements (cercles fermés), cette distribution étant la seule normalisée à 1. Les autres distributions ne sont pas normalisées, ceci dans le but de mettre en relief les contributions de certains types d’événements à la distribution totale des sauts $\Delta\sigma_{xy}$. Ces événements sont différenciés et classés en catégories, dépendant de la mesure du plus grand déplacement U_{max} réalisé dans l’échantillon. De même, la distribution (non normalisée) des sauts de contraintes, pour les événements apparaissant dans le régime linéaire de la Fig. 5.2, est représentée (ligne sans symboles), les sauts étant moyennés sur un ensemble de 10 configurations.

Sur cette Fig. 5.4, nous remarquons tout d’abord que la différence aux petits $\Delta\sigma_{xy}$ dans les distributions $N(\Delta\sigma_{xy})$ pour tous les événements et pour les événements pour lesquels $U_{max} > 1$, réside principalement dans la contribution des événements appartenant au régime linéaire de la courbe de contrainte-déformation. Notons qu’il existe tout de même, et nous allons le voir notamment sur la Fig. 5.6, une certaine quantité d’événements résidant dans le régime d’écoulement plastique, identiques à ceux observés dans le régime linéaire. Ceci se comprend en considérant des homothéties du régime linéaire de la courbe de contrainte-déformation vers les petites rampes linéaires de contraintes incrémentales apparaissant dans le régime d’écoulement. Dans chacune de ces petites rampes, il est alors possible que les premiers pas d’incrémentations constituent des régimes linéaires irréversibles. Ces événements semblent donc avoir une contribution très faible à la bande de cisaillement présentée sur la Fig. 5.3, ce qui justifie un traitement particulier abordé dans la prochaine Section 5.2.1.

D’autre part, nous constatons sur la Fig. 5.4, que les événements possédant les champs de déplacements les plus grands contribuent aux plus grands sauts en contraintes. Il est alors naturel de penser qu’à ces événements correspondent un écoulement plastique hétérogène, justifiant, là-

aussi, un traitement approprié que nous allons aborder dans la Section 5.2.2.

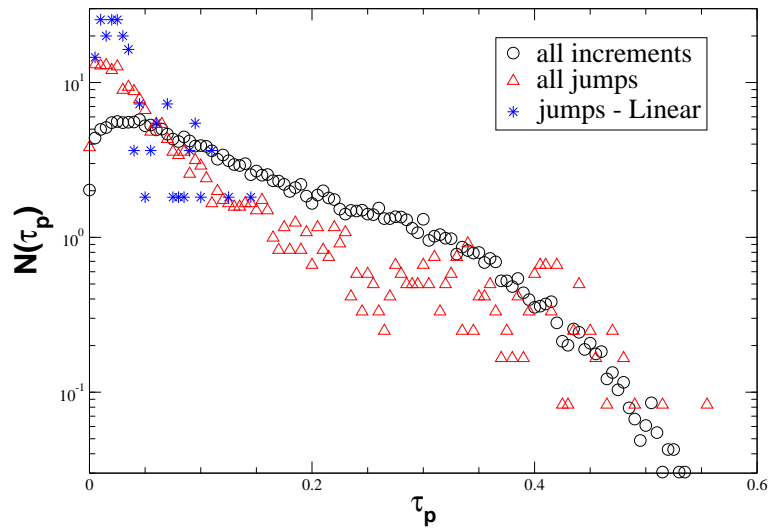
5.2.1 Réarrangements quadripolaires

Nous avons vu, sur la Fig. 5.4, qu'il existait une certaine proportion d'événements plastiques qui semblent être plus localisés et qui apparaissent principalement dans le régime linéaire de la courbe de contrainte-déformation, ainsi qu'en quantité moindre dans le régime d'écoulement plastique. Ils contribuent à de petits sauts de contrainte, et ne sont pas visibles dans le champ de déplacement cumulé moyenné en couches comme présenté sur la Fig. 5.3. Aussi, afin d'identifier ces événements, nous nous donnons un taux de participation τ_p défini comme :

$$\tau_p = \frac{1}{N} \cdot \frac{(\sum_i \delta u_i)^2}{\sum_i \delta u_i^4} \quad (5.1)$$

où δu_i est le champ non-affine de la particule i , défini comme le déplacement de cette particule auquel est retiré la composante affine de cisaillement. Rappelons que si toutes les particules sont impliquées dans un événement, le taux τ_p tend vers 1, tandis que si peu de particules participent à un tel événement, celui-ci tend vers N^{-1} . Nous avons représenté sur la Fig. 5.5 la distribution $N(\tau_p)$ des taux de participation τ_p définis par l'Éq. (5.1), pour différents types d'événements. Sur cette figure, notons que toutes les distributions $N(\tau_p)$ sont normalisées à 1.

FIG. 5.5 – Histogrammes des taux de participation (5.1) calculés pour tous les incréments n générés par le protocole de déformation quasistatique (cercles), pour tous les sauts de contrainte apparaissant sur la Fig. 5.2 dans les régimes linéaire et d'écoulement plastique (triangles), et uniquement pour les sauts dans le régime linéaire de la Fig. 5.2 (étoiles). Dans ce régime, nous remarquons que les taux de participation sont faibles.



Sur la Fig. 5.5, les distributions $N(\tau_p)$ ont été calculées pour tous les incréments n apparaissant sur la courbe de contrainte-déformation de la Fig. 5.2 (représenté par des cercles), ainsi que les distributions des taux de participation (5.1) calculés uniquement pour les sauts de contrainte de la dite courbe dans les régimes linéaire et d'écoulement plastique (triangles), et finalement uniquement pour les sauts de contrainte apparaissant dans le régime linéaire de la courbe ($\sigma - \varepsilon$) (étoiles). Nous constatons alors sur la Fig. 5.5, que dans ce dernier cas, les taux de participation sont faibles, suggérant que dans le régime linéaire, les événements irréversibles font intervenir un petit nombre de particules dans chaque réarrangement local. Sur la Fig. 5.6, nous avons

représenté de tels événements.

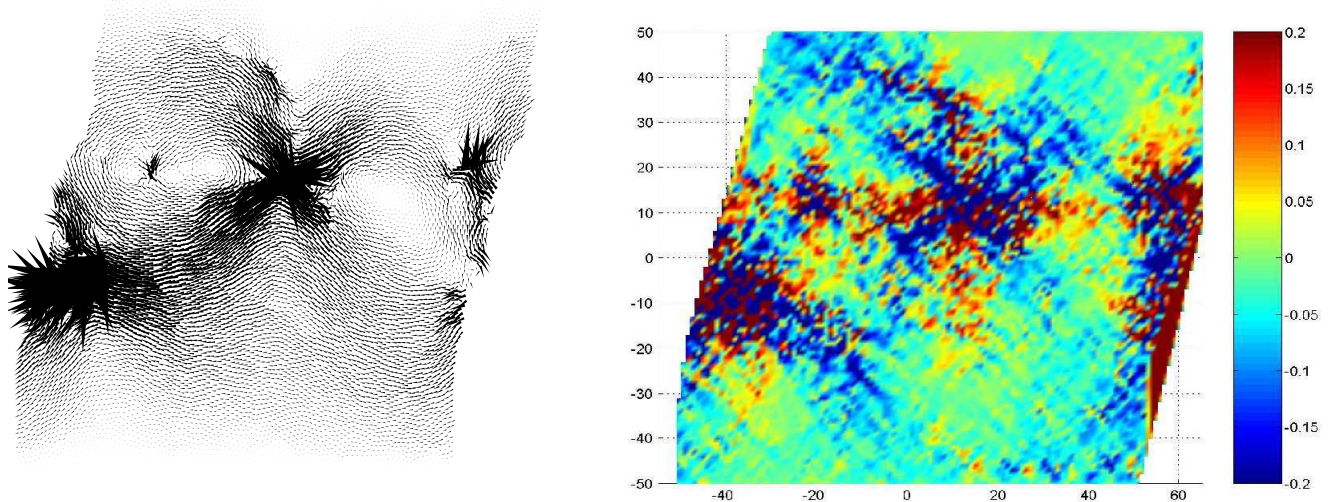


FIG. 5.6 – **Gauche** : *snapshot* du champ de déplacement auquel est soustrait le déplacement affine, mesuré pour un pas n d’incrémentations pour lequel un petit saut de contrainte dans la courbe de contrainte-déformation ($\sigma - \varepsilon$) apparaît. Le pas n en question se situe dans le régime d’écoulement plastique. Nous apercevons ainsi des événements très localisés non-visibles notamment sur les champs de déplacements cumulés moyennés en couches, comme montré sur la Fig. 5.3. Dans ce cas, l’événement plastique implique un réarrangement local qui prend place en périphérie de deux tourbillons. **Droite** : représentation en terme de paysage en contraintes $\delta\sigma_{xy}^n(\mathbf{r})$ du *snapshot* de la figure de gauche. Nous constatons qu’aux réarrangements localisés de la figure de gauche sont associés des quadripoles en énergie pour la redistribution des contraintes dans le matériau.

Sur cette Fig. 5.6, partie gauche, est représenté le champ de déplacement des particules auquel est retiré le déplacement de cisaillement affine, i.e. champ non-affine. Ce champ est alors mesuré à un pas d’incrémentations n du protocole quasistatique pour lequel un saut de contrainte dans le régime linéaire est “detecté”. Nous voyons apparaître des événements très localisés d’amplitude très supérieure aux événements élastiques montrés sur la Fig. 3.2 p. 56. L’événement plastique impliqué dans le saut en contrainte mesuré, met en évidence un réarrangement local prenant place en périphérie de deux tourbillons adjacents présents dans le champ non-affine. Un tel réarrangement est alors une conséquence de la réponse non-affine non-dissipative du système. Il est alors possible d’identifier très clairement le centre de cet événement plastique, ceci en recherchant les particules subissant le déplacement non-affine le plus grand.

Nous montrons alors, sur la Fig. 5.6 partie droite, que ces particules se situent au centre d’une redistribution quadripolaire des contraintes de cisaillement $\delta\sigma_{xy}^n(\mathbf{r})$ dans le matériau. En effet, sur cette figure, partie droite, le paysage en contraintes locales a été tracé pour la même configuration et au même pas d’incrémentations ayant servi à obtenir le *snapshot* de la Fig. 5.6

partie gauche. Le tenseur des contraintes locales a alors été calculé à partir de la définition de Kirkwood [120, 121, 122, 84], c'est-à-dire pour une particule i en \mathbf{r}_i , sous la forme :

$$\sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{V_{loc}} \sum_{j \in \mathcal{D}_{\mathbf{r}_i}} (\mathbf{r}_{ij})_{\alpha} (\mathbf{F}_{ij})_{\beta} \quad (5.2)$$

où V_{loc} est un volume local, typiquement le volume d'une cellule de Voronoï. Nous avons fixé, par soucis de simplification, $V_{loc} \equiv 1$. Notons que différents calculs ont été réalisés en utilisant des méthodes appliquées dans le problème de la réponse à une sollicitation ponctuelle, traité dans le Chap. 3 Section 3.5, les résultats obtenus étant, à un facteur d'échelle près, inchangés. Dans l'expression (5.2), la somme s'effectue sur toutes les particules j appartenant au voisinage de la particule i . Notons finalement, que les contraintes locales mesurées sont des contraintes incrémentales, i.e. $\delta\sigma_{\alpha\beta}^n(\mathbf{r}_i) \equiv \sigma_{\alpha\beta}^n(\mathbf{r}_i) - \sigma_{\alpha\beta}^{n-1}(\mathbf{r}_i)$, où n est le pas d'incrément.

Il semblerait que cette redistribution quadripolaire des contraintes suive une loi de décroissance en $1/r^2$ comme prédite dans le cas de sollicitations quadripolaires [231, 242, 246]. Néanmoins, cette étude demande plus d'attention, et cette décroissance n'est pas encore caractérisée rigoureusement, celle-ci demandant une étude spécifique¹.

Quand le plateau de plasticité est atteint sur la courbe de contrainte-déformation de la Fig. 5.2, et au-delà du seuil de plasticité, un autre type d'événements apparaît. À ces événements, sont associés une grande quantité de dissipation de l'énergie, événements que nous allons essayer de caractériser dans la partie à venir.

5.2.2 Bandes de cisaillement

Nous avons mentionné l'existence dans le régime d'écoulement plastique d'événements particuliers capables de provoquer de grandes fluctuations de contraintes comme il en apparaît sur la Fig. 5.2. De tels événements semblent provoquer un écoulement plastique hétérogène. Nous montrons sur la Fig. 5.7, que tel est le cas, ces événements étant constitués par l'alignement de réarrangements rotationnels le long de la direction de cisaillement extérieur imposé. Pour cette raison, ces événements constituent des bandes de cisaillements élémentaires, et ce sont celles-ci que nous allons nous attacher à étudier dans cette partie.

Il est facile d'identifier le centre d'une telle bande de cisaillement comme représentée sur la Fig. 5.7, la raison en étant que les déplacements des particules sont tellement élevés, qu'ils produisent une inversion des champs de vitesse² au-dessus et en-dessous de la bande de cisaillement, comme montré sur la Fig. 5.8. Sur cette figure, la vitesse associée au champ de

¹Une telle étude devrait être effectuée sur chaque quadripole observé afin d'accroître la statistique. Nous pourrions envisager pour chaque quadripole, d'isoler la partie radiale du tenseur de cisaillement $\delta\sigma_{xy}(r, \theta)$, afin de tester la dite décroissance quadratique. Néanmoins, pour réellement tester les modèles de Picard *et al.* [246] et Baret *et al.* [242], il nous faudrait entre autres estimer les distributions des seuils locaux de plasticité, en contrainte et en déformation.

²À proprement parler, nous ne pouvons parler de vitesse dans un protocole de déformation quasistatique. Le terme "vitesse" que nous utilisons ici, et d'ailleurs par la suite, se référera aux déplacements des particules au cours de $n = 1$ pas d'incrément du protocole quasistatique.

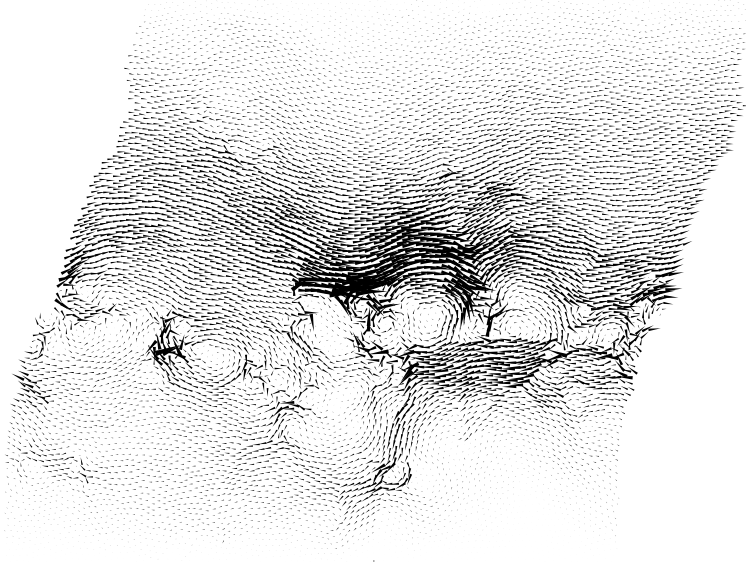


FIG. 5.7 – Champ de déplacement associé à une bande de cisaillement élémentaire. La formation d’une telle bande de cisaillement réside dans l’accumulation de plusieurs événements tourbillonnaires localisés, qui s’alignent soudainement le long de la direction de cisaillement. Lors de la formation d’une telle bande, le système “rattrape” son retard de déformation de cisaillement en relâchant la contrainte, ce qui lui permet d’atteindre un nouvel état à contrainte moins élevée.

déplacement non-affine est moyennée sur des couches centrées en y et d’épaisseur 4σ . L’événement concerné par la création de cette bande de cisaillement élémentaire est un événement de grande amplitude. La position de la bande de cisaillement (du moins son centre) est alors définie comme la position $y \equiv y_b$ pour laquelle la vitesse du champ non-affine s’annule.

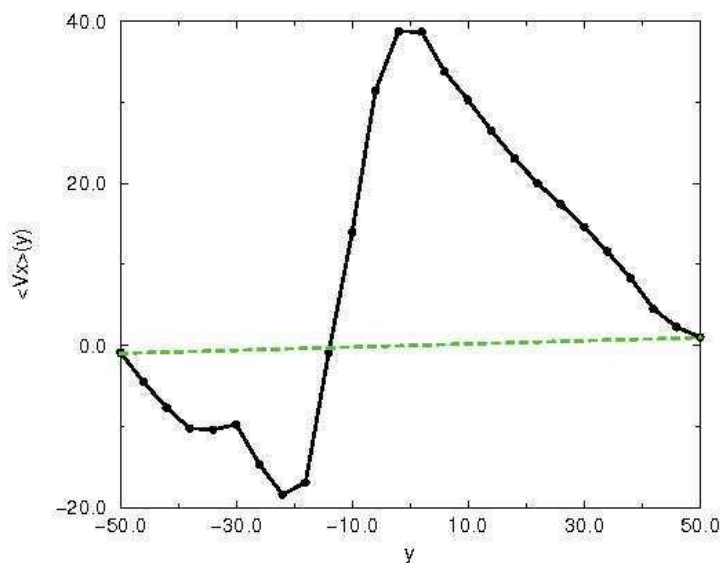


FIG. 5.8 – Vitesse $\langle V_x \rangle(y)$ associée au champ non-affine pour un seul événement de type bande de cisaillement de grande amplitude. La moyenne $\langle \cdot \rangle$ est effectuée sur des couches centrées en y d’épaisseur 4σ . La position $y \equiv y_b$ pour laquelle de champ de déplacement non-affine s’annule définit le centre de la bande de cisaillement élémentaire.

Lors de la création d'une telle bande de cisaillement élémentaire, le déplacement le plus grand ayant lieu dans l'échantillon peut alors atteindre jusqu'à 100 fois le déplacement imposé aux bords, i.e. proche d'un diamètre σ de particule dans nos simulations. Il est alors intéressant de noter que la distribution des contraintes de cisaillement globales, pour laquelle un tel événement apparaît, ne dépend pas de l'amplitude de l'événement, comme montré sur la Fig. 5.9. Sur cette figure, les histogrammes $N(\sigma_{xy}^{pl})$ des seuils de contrainte globale σ_{xy}^{pl} , juste avant qu'un événement plastique apparaisse, sont tracés pour différents types d'événements. Ceux-ci diffèrent suivant la valeur maximale de la vitesse du champ non-affine V_{max} , et sont classés par catégories sur cette figure. Nous voyons très clairement que ces distributions sont indépendantes de la catégorie concernée.

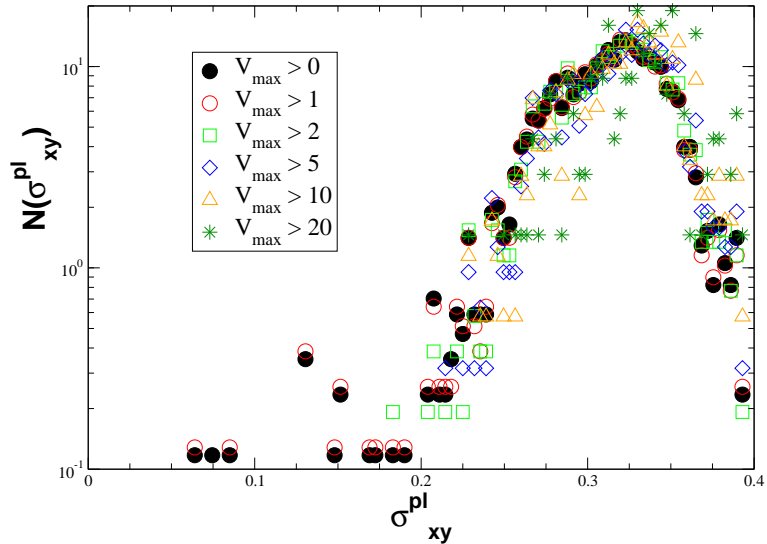


FIG. 5.9 – Distributions des seuils de contraintes de cisaillement globales juste avant qu'un événement plastique apparaisse. Ces distributions ne dépendent pas de l'amplitude maximale du champ de vitesse de cisaillement V_{max} des événements, à l'inverse des distributions de sauts de contraintes de la Fig. 5.4.

En revanche, nous notons (non montré) que les événements les plus grands, qui possèdent par conséquent la plus grande vitesse de champ non-affine, constituent l'enveloppe de la partie bruitée de la courbe de contrainte-déformation ($\sigma - \varepsilon$).

En utilisant le critère développé sur la Fig. 5.8 pour déterminer la position d'une bande de cisaillement, nous montrons sur la Fig. 5.10 que celles-ci peuvent apparaître dans tout le matériau, et pas uniquement vers les bords, comme nous l'avons relevé auparavant.

Dès lors, à partir des distributions spatio-temporelles des positions y_b des bandes élémentaires de cisaillements, il est possible de construire une fonction de distribution $N(\Delta y_b)$ des distances entre centres successifs des bandes de cisaillements, notées Δy_b . Une telle fonction est représentée sur la Fig. 5.11, et met en évidence une décroissance exponentielle avec une longueur caractéristique de l'ordre de $\xi \approx 30\sigma$, longueur qui n'est pas sans rappeler la taille caractéristique des hétérogénéités élastiques dans les matériaux 2D étudiés dans le Chap. 3. Une telle longueur caractéristique est alors du même ordre que la largeur d'une bande de cisaillement. D'autre part, une étude par transformée de Fourier de l'évolution "temporelle" des positions y_b des bandes élémentaires de cisaillements tirées de la Fig. 5.10 montre un comportement en $1/f$ caractéristique d'un signal triangulaire. Ceci se comprend comme le fait que les bandes de cisaillements se propagent statistiquement, d'abord dans une direction, disons vers le mur du

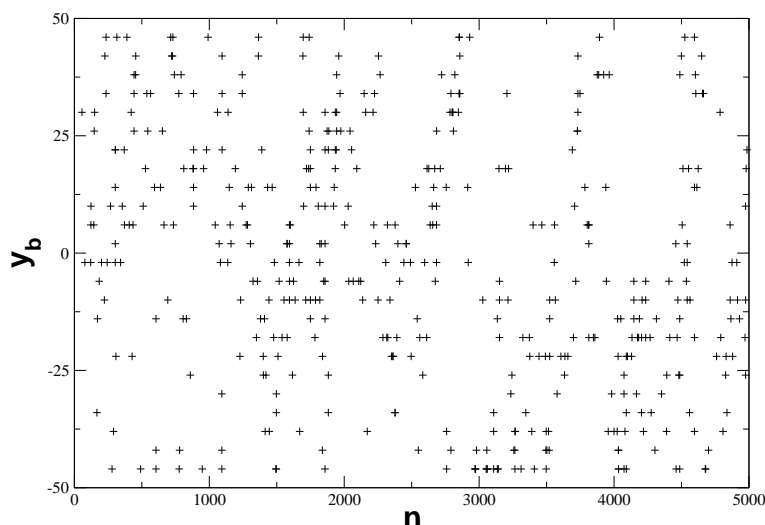


FIG. 5.10 – Position des centres y_b des bandes de cisaillements mesurés à partir du critère d’annulation de la vitesse du champ non-affine développé sur la Fig. 5.8, en fonction du pas d’incrément n du protocole quasistatique. Nous remarquons qu’aucune localisation des bandes élémentaires de cisaillement n’apparaît, y compris sur des systèmes déformés à près de 200% (non montré).

haut de la cellule de simulation, puis dans la direction du mur du bas, ce, avec le déroulement du “temps” n . Ce processus conduit alors au bout d’un certain temps (long) à l’émergence d’une grande zone de cisaillement au centre de l’échantillon.

Finalement, la distribution $N(l_{\Delta y_b})$ des distances $l_{\Delta y_b}$ parcourues par le mur mobile supérieur ($l_{\Delta y_b} = \Delta n_{y_b} \cdot \delta u_x$, avec $\delta u_x \equiv 10^{-2}$ et Δn_{y_b} le nombre d’incrément séparant deux bandes de cisaillement) entre deux occurrences successives de bandes de cisaillements élémentaires, montre une décroissance, là-aussi, exponentielle. Une telle distribution est présentée sur la Fig. 5.12 et montre une longueur caractéristique $l_c \approx 0.13\sigma$, équivalente à un nombre caractéristique de sollicitations égale à 13 dans nos simulations. Cette longueur ne semble pas être dépendante de la taille des systèmes étudiés.

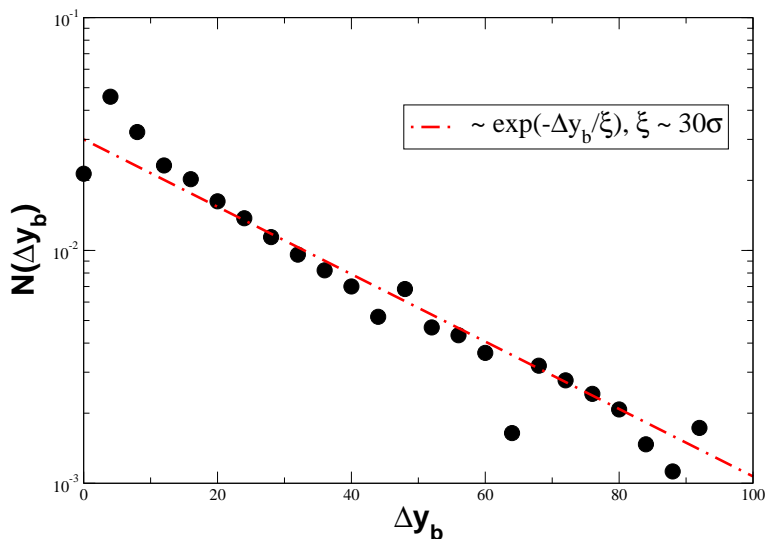
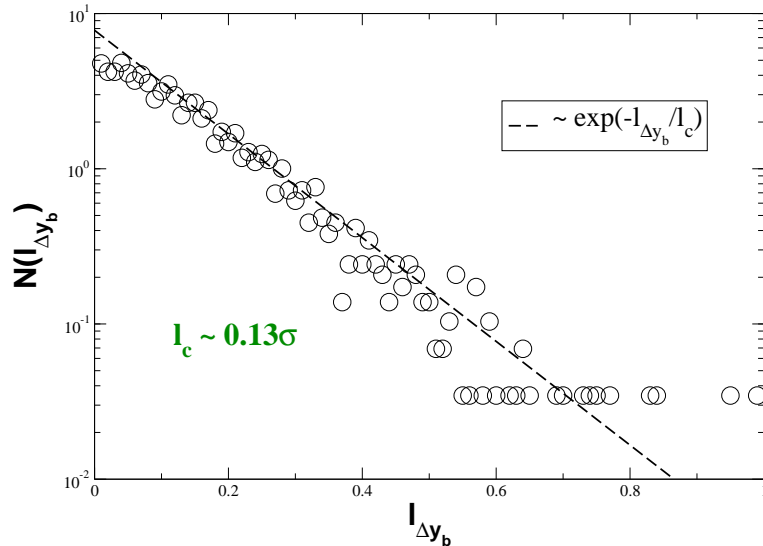


FIG. 5.11 – Distribution des distances Δy_b entre positions y_b de bandes de cisaillements successives. L’ajustement exponentiel fait apparaître une longueur caractéristique de décroissance de l’ordre de 30σ , soit du même ordre que ξ_{2D} (cf. Chap. 3) définissant la taille des structures tourbillonnaires présentes dans le champ non-affine élastique, i.e. taille des hétérogénéités élastiques.

Il est possible de comprendre la valeur de la longueur l_c dans nos simulations, en la divisant par la taille $\xi/2$ des structures tourbillonnaires. En supposant que l’ensemble du système est au repos en dehors d’une bande de cisaillement, nous trouvons que la distance caractéristique l_c

parcourue par le mur mobile supérieur entre deux événements successifs d'apparition de bandes de cisaillements, correspond à une déformation du système de l'ordre de 1% (soit approximativement de l'ordre du seuil d'élasticité $\varepsilon_{xy}^{(p)} \approx 1.5\%$) appliquée sur la bande de cisaillement élémentaire.

FIG. 5.12 – Distribution des distances parcourues $l_{\Delta y_b}$ par le mur supérieur mobile, imposant la déformation quasistatique de cisaillement, entre deux bandes de cisaillements élémentaires successives. La distribution est exponentielle, avec une distance caractéristique parcourue par le mur supérieur de l'ordre de $l_c \approx 0.13\sigma$, i.e. 13 incréments de déformations imposés par le mur, soit $\varepsilon_{xy} = 0.065\%$.



Dans cette section, nous avons donc effectué une étude détaillée de deux types d'événements plastiques identifiés dans nos systèmes sous cisaillement quasistatique. Nous avons tout d'abord montré l'existence d'événements localisés, auxquels sont associés des petits sauts dans la courbe de contrainte-déformation, et qui apparaissent dans le régime linéaire de cette loi de comportement tout comme dans le régime d'écoulement plastique. Les réarrangements mis en jeu dans ce type d'événements font intervenir un faible nombre de particules et une redistribution quadripolaire des contraintes incrémentales dans le matériau. Une étude statistique est en cours afin d'évaluer les distributions de distances entre de tels événements consécutifs, notamment pour essayer de comprendre si ceux-ci participent à l'élaboration du second type d'événements présents dans le régime d'écoulement plastique, à savoir, des bandes de cisaillements élémentaires. Ces dernières structures n'apparaissent que dans le régime d'écoulement, sont en effet formées par l'alignement de réarrangements rotationnels le long de la sollicitation de cisaillement et sont responsables d'une grande quantité d'énergie dissipée, à l'inverse des événements quadripolaires suscités qui sont plus la conséquence de l'aspect non-dissipatif du champ non-affine. Une étude de corrélations spatio-temporelles aux temps courts, typiquement entre bandes de cisaillements successives, a alors montré que la distribution des distances entre ces bandes décroît exponentiellement sur une distance caractéristique du même ordre que la taille caractéristique des hétérogénéités élastiques, définissant la largeur typique des bandes de cisaillements.

Dans ce qui suit, nous allons nous attacher à savoir s'il existe une quelconque trace des ces deux types d'événements plastiques dissipatifs dans le mouvement individuel d'une particule témoin.

5.3 Étude de suivi de particules

En raison de la formation de zones de cisaillement macroscopiques dans l'échantillon, et ce, le long de la direction de la sollicitation extérieure, le mouvement de chaque particule est fortement anisotrope : le mouvement dans la direction de la sollicitation met principalement en évidence l'existence d'une zone centrale de cisaillement, tandis que le mouvement dans la direction transverse est nul en moyenne. Dans l'étude que nous présentons ici, nous allons donc nous attacher à décrire ces mouvements de particules, justement, dans la direction transverse à celle imposée par la sollicitation de cisaillement.

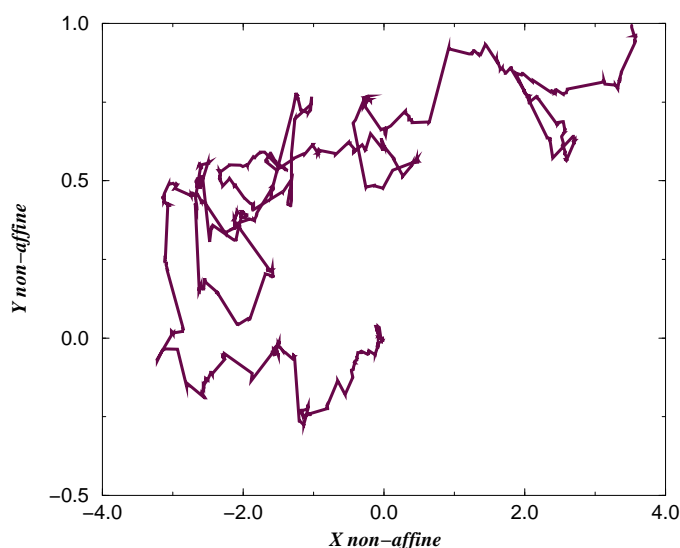


FIG. 5.13 – Trajectoire diffuse du mouvement d'une particule témoin par rapport au déplacement affine, i.e. déplacement non-affine de la particule, au cours d'une simulation comportant 34000 incréments n de déformation. Les déplacements sont en unités du diamètre moyen σ des particules, et doivent être comparés avec la taille de la cellule de simulation $L_x = 104\sigma$ et $L_y = 100\sigma$. Le mouvement semble aléatoire et nécessite une étude statistique spécifique.

Sur la Fig. 5.13, le champ de déplacement non-affine caractérisant le mouvement d'une particule individuelle dans le matériau est montré. Nous voyons sur cette figure, que le mouvement de cette particule témoin semble être aléatoire, et nécessite en tout cas une étude afin de déterminer ses propriétés statistiques.

Le mouvement aléatoire d'une particule peut être entièrement caractérisé par la donnée de la distribution des tailles de ses sauts élémentaires, et par les corrélations temporelles existant entre sauts. Par exemple, si la variance des distributions de tailles n'est pas finie, les événements étudiés peuvent être décrits par une statistique de Lévy. Notons que les distributions de tels événements peuvent être tout aussi bien de moyenne finie comme infinie. En revanche, si la variance est finie, les événements en question peuvent être, par exemple, de type Brownien, ou Brownien fractionnaire. Dans notre cas, la distribution des tailles des composantes transverses des sauts est symétrique, de moyenne nulle, et de variance finie $\delta y \approx 10^{-2}$ (non montré). En revanche, l'étude des corrélations temporelles fournit une physique plus intéressante.

Dans le but d'effectuer une telle étude de corrélations temporelles entre sauts élémentaires de particules, nous nous donnons la distribution $P(\Delta y, \Delta n)$ des distances transverses Δy entre les positions d'une particule, après qu'un nombre Δn de sollicitations ont été imposées par le

déplacement du mur mobile supérieur. Cette distribution $P(\Delta y, \Delta n)$ est tracée sur la Fig. 5.14 partie gauche, mesurée sur 34000 incréments de déformations. Sur cette figure, les corrélations temporelles sont étudiées pour des sauts élémentaires espacés par $\Delta n = 2^p$ incréments, avec $p \in [0; 14]$. Nous remarquons alors sur la Fig. 5.14 partie gauche, que la distribution $P(\Delta y, \Delta n)$ débute par un plateau pour chaque Δn , ce plateau étant suivi par une décroissance en loi de puissance, la distribution aux grands Δy se terminant par un *cutoff* exponentiel. La largeur de décroissance en loi de puissance dépend du nombre Δn de sollicitations extérieures imposées. En fait, le début et la fin de ces comportements en loi de puissance ne sont pas auto-similaires, le début augmentant plus rapidement avec Δn que la fin du régime de loi de puissance. Ainsi, l'amplitude du plateau initial, $P(0, \Delta n)$ montre deux régimes distincts en fonction de Δn : une décroissance rapide aux bas Δn , suivi par une décroissance plus lente pour les grands "temps".

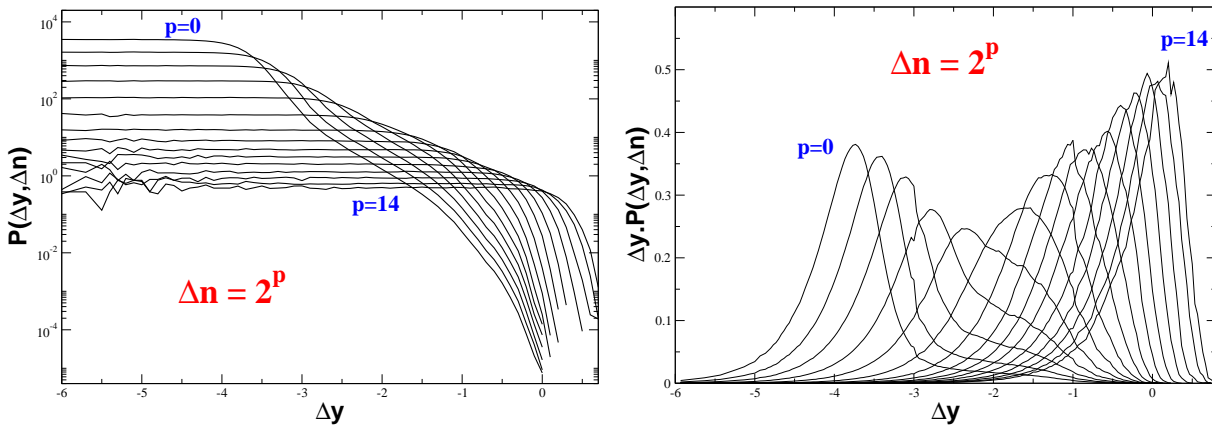


FIG. 5.14 – **Gauche** : distribution $P(\Delta y, \Delta n)$ des distances Δy entre positions y d'une particule, séparées de $\Delta n = 2^p$ incréments de déformation imposés par le mur mobile supérieur, où $p \in [0; 14]$ du haut vers le bas. Nous identifions trois régimes qui varient avec Δn . Le premier consiste en un plateau pour toutes les distributions $P(\Delta y, \Delta n)$, suivi par un régime en loi de puissance et se terminant finalement par un *cutoff* exponentiel. **Droite** : même distribution que celle de la figure de gauche mais multipliée par la distance Δy . Les fins des plateaux des distributions $P(\Delta y, \Delta n)$ sont alors apparents en termes de bosses, dont les positions varient plus ou moins lentement avec Δn .

Ce comportement particulier de la distribution $P(\Delta y, \Delta n)$ est d'autant plus apparent sur la Fig. 5.14 partie droite, sur laquelle la fonction $\Delta y \cdot P(\Delta y, \Delta n)$ est tracée. Notons qu'une telle fonction est utilisée couramment pour caractériser les déplacements atomiques dans les verres [142], en terme de fonction de Van Hove³. Sur cette figure partie droite, la fin du plateau apparaissant dans $P(\Delta y, \Delta n)$ sur la Fig. 5.14 partie gauche, est remplacée par deux bosses, la première ayant une position augmentant rapidement avec Δn , et la seconde plus lentement. Ce résultat

³Dans [142] notamment, l'auto-partie de la fonction de Van Hove $G_s(\mathbf{r}, t) = N^{-1} \langle \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|) \rangle$ est multipliée par un élément de volume sphérique à 3D, i.e. $4\pi r^2 G_s(\mathbf{r}, t)$. Cette définition pour l'auto-partie de la fonction de Van Hove est équivalente à la définition de la fonction $\Delta y \cdot P(\Delta y, \Delta n)$, si l'on associe au temps t l'incrément n de déformation, et si l'on considère à 2D $r \cdot G_s(\mathbf{r}, t)$.

conforte l'idée selon laquelle deux différents mécanismes de relaxation apparaissent dans les verres amorphes, même à température nulle.

Pour caractériser la différence entre les deux régimes suscités, nous présentons sur la Fig. 5.15 la position du plateau $P(0, \Delta n)$ pour différents Δn imposés par la sollicitation extérieure.

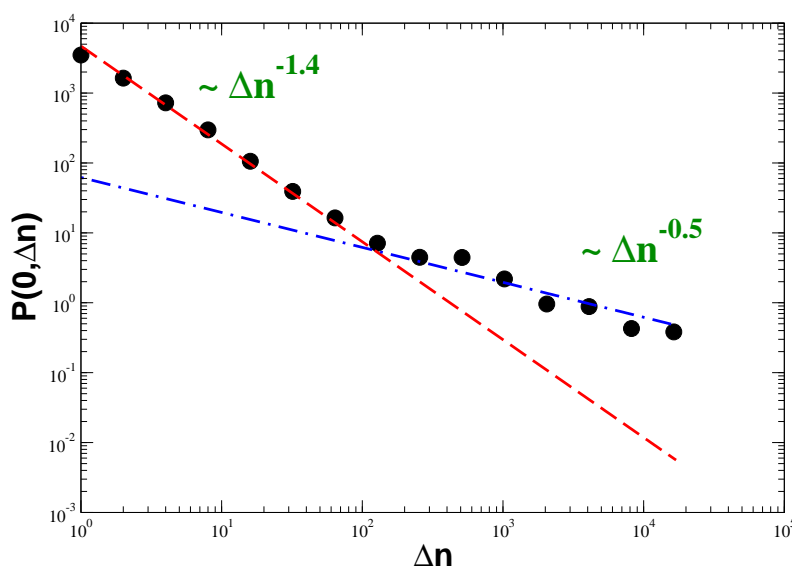


FIG. 5.15 – Position du plateau $P(0, \Delta n)$ de la fonction $P(\Delta y, \Delta n)$ donnée sur la Fig. 5.14 partie gauche, en fonction du nombre Δn d'incrément imposés par le mur supérieur mobile. Le comportement aux "temps" courts est décrit par une loi de puissance avec un exposant -1.4 correspondant à un régime hyper-diffusif, tandis qu'aux temps longs, le comportement est diffusif. Le "temps" de *cross-over* correspond aussi au temps séparant le comportement de régime linéaire avec événements plastiques localisés sur la courbe contrainte-déformation de la Fig. 5.2, du comportement de type régime d'écoulement plastique avec ses bandes de cisaillements successives élémentaires.

Sur cette Fig. 5.15, nous distinguons deux comportements en loi de puissance, séparés par un nombre caractéristique de sollicitations $\Delta n_c \approx 150$, correspondant à un déplacement $l_c \approx 1.5\sigma$ imposé par le mur mobile supérieur, soit à une déformation de cisaillement $\varepsilon_{xy} \approx 0.75\%$. Ce taux de déformation spécifique est précisément la moitié de la déformation de cisaillement séparant le comportement linéaire et le comportement d'écoulement plastique. La donnée des exposants apparaissant sur la Fig. 5.15 nous renseigne quant au type de mouvement que subit une particule témoin confinée dans des "défauts" de plasticité. En effet, une marche aléatoire, par exemple, ou en d'autres termes un mouvement diffusif, correspond à une loi de puissance $P(0, \Delta n) \propto \Delta n^{-0.5}$, soit à une position de la bosse dans la fonction $\Delta y.P(\Delta y, \Delta n)$ de la Fig. 5.14 partie droite qui varie comme $\Delta n^{0.5}$. Dans notre cas, aux petits Δn , $P(0, \Delta n) \propto \Delta n^{-1.4}$. Ceci implique un comportement *hyper-diffusif* des particules aux petites déformations de cisaillements. Notons que ceci est en parfait accord avec la mesure (non montrée) du déplacement de la première bosse de la fonction $\Delta y.P(\Delta y, \Delta n)$ de la Fig. 5.14 partie droite qui varie comme $\Delta n^{1.4}$. Ce comportement *hyper-diffusif* a déjà été observé dans d'autres matériaux amorphes comme des granulaires [124, 133,

134], mousses [256]. Néanmoins, dans ces systèmes, l'exposant correspondant est différent. Ceci suggère que celui-ci soit dépendant du type de matériau, tandis que le caractère *hyper-diffusif* des mouvements de particules serait caractéristique du régime de petite déformation à température nulle dans les systèmes désordonnés.

À l'inverse, pour les grandes déformations, le comportement diffusif des particules individuelles est retrouvé. Celui-ci correspond alors à $P(0, \Delta n) \propto \Delta n^{-0.5}$ comme il apparaît sur la Fig. 5.15, ou de manière équivalente à la position des secondes bosses sur la Fig. 5.14 partie droite qui varient comme $\Delta n^{0.5}$ (non montré). Notons que ceci correspond aussi à écrire $[(y_i(\Delta n) - y_i(0))^2]^{1/2} \propto \Delta n^{0.5}$, où y_i est la coordonnée y de la particule i . Ces résultats montrent alors que, même à température nulle, le désordre inhérent aux matériaux amorphes est suffisamment pertinent pour développer, sous de larges sollicitations extérieures produisant un comportement dissipatif (typiquement dans le régime d'écoulement plastique), un mouvement diffusif de particules témoin individuelles. Ce point encourage alors la définition d'une température effective dans nos systèmes, tout du moins dans le régime des grandes déformations [133, 134].

5.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré que le comportement dissipatif quasistatique de matériaux amorphes modèles est dû à deux types d'événements microscopiques : premièrement, des réarrangement locaux quadripolaires entraînant seulement un faible nombre de particules, et deuxièmement, des alignements à 1D de structures rotationnelles. En raison de la distribution large des amplitudes, particulièrement pour le second type d'événements, il n'apparaît pas de séparation nettement identifiable entre les distributions de pertes d'énergie dans chacun des cas (tandis qu'aux premiers types d'événements sont associés de petites pertes d'énergies). Néanmoins, chaque type d'événements peuvent être analysés séparément. Nous avons alors montré, par exemple, que le premier type d'événements (réarrangements quadripolaires) est le seul présent dans la partie linéaire de la courbe de contrainte-déformation, tandis que les bandes de cisaillements (deuxième type d'événements) dominent le régime d'écoulement plastique.

De plus, l'analyse de suivi de particules témoins a mis en évidence deux mécanismes de relaxation, même à température nulle : le premier est relié à un mouvement *hyper-diffusif* des particules, et le second à un comportement diffusif. Ce dernier régime est alors possible uniquement dans le régime d'écoulement plastique, pour des charges de déformations suffisamment grandes, encourageant ainsi la définition d'une température effective dans ce régime.

CHAPITRE 6

CONCLUSION

Au cours de cette thèse, nous nous sommes attachés à appréhender, à l'aide de méthodes numériques, les problèmes des vibrations et propriétés mécaniques de matériaux amorphes modèles. Ces matériaux, nous l'avons vu, possèdent des propriétés mécaniques et vibrationnelles particulières, générant un champ de recherche dynamique, ce, depuis déjà une cinquantaine d'années.

Dans ce travail de thèse, nous avons abordé ces différentes problématiques en premier lieu par la définition d'un "bon" matériau amorphe modèle, c'est-à-dire, un matériau qui, malgré la simplification inhérente à l'état de modèle, soit capable de représenter une classe suffisamment large de matériaux amorphes réels. Dans ce but, nous avons opté pour une physique privilégiant l'effet du désordre, au dépend de modéliser des systèmes réalistes comme des matériaux granulaires, par exemple, pour lesquels le modèle devrait inclure de l'humidité entre grains, de la friction... Les systèmes modélisés au cours de cette thèse, bien qu'initialement motivés par l'étude d'agrégats librements flottants à très basse température, sont plus à même de décrire les propriétés de matériaux tels que des verres métalliques, des verres de silice, ou encore des mousses. Pour cela, nous nous sommes intéressés à deux types de verres : des verres de Lennard-Jones faiblement polydisperses à température nulle constituant des verres dits "mous" au sens de la classification de C.A. Angel [29], et des verres de silice modélisés par un potentiel BKS [8], et considérés selon la même classification comme des verres "durs".

Ainsi, dans le **Chap. 2** une fois la donnée des modèles, nous avons effectué une caractérisation de l'état de température nulle de ces verres, qui, dans un premier temps, ont été étudiés sous une pression hydrostatique la plus proche possible de zéro, en maintenant la densité constante.

Une première étude sur les verres de Lennard-Jones s'est intéressée à la caractérisation du rôle des contraintes gelées dans cet état athermique, ainsi qu'à l'influence des vitesses de trempe sur les propriétés statiques de ces verres. Au cours de cette étude, nous avons montré que les contraintes gelées étaient d'autant plus importantes que le taux de refroidissement lors de la formation du verre était rapide. En revanche, nous avons mis en évidence le fait que celles-ci n'étaient pas uniquement responsables des propriétés propres aux solides amorphes.

Les propriétés dynamiques des verres de Lennard-Jones bidimensionnels obtenus, ont été approchées conjointement à une étude développée dans le cadre de la théorie de Couplage de

Modes. Ce travail nous a permis, tout d'abord, d'obtenir des quantités physiques nécessaires à la caractérisation de nos systèmes, et ensuite, d'éprouver la validité de cette théorie. Nous avons alors montré que celle-ci faillissait dans la description de la dépendance en température de la constante de diffusion, proche de la température critique de brisure d'ergodicité T_c . Nous avons alors attribué cet effet à l'existence d'hétérogénéités dynamiques, possibles entités qui contrôleraient le ralentissement critique caractéristique de la transition vitreuse dans nos verres.

Finalement, les propriétés statiques d'un verre de silice que nous avons modélisé ont été étudiées, dans le but de les comparer à de récents travaux numériques et expérimentaux sur le même type de verre. Cette étude a alors été motivée par la validation des verres de silice que nous modélisons.

Dans le **Chap. 3**, les verres modèles de Lennard-Jones et de silice ont été étudiés à température nulle, sous une pression hydrostatique la plus proche de zéro, afin de caractériser leur propriétés mécaniques et vibrationnelles dans le régime élastique. Dès lors, les propriétés mécaniques de ces verres ont été abordées par l'application de déformations macroscopiques de type élongation, cisaillement et en réponse à une sollicitation ponctuelle (ces deux dernières sollicitations ayant été effectuées uniquement pour le cas des verres de Lennard-Jones). Les propriétés vibrationnelles ont, quant à elles, été étudiées uniquement dans le cas des verres de Lennard-Jones par diagonalisation de la matrice dynamique dans le régime des basses fréquences à 2D et 3D, et pour l'obtention d'une grande partie de la densité d'états des modes de vibration à 2D. À 3D, une telle obtention du spectre vibrationnel a été réalisée par le calcul de la fonction d'autocorrélation des vitesses à très basse température, et en calculant consécutivement sa transformée de Fourier. Une étude spécifique à 2D dans le cas des mêmes verres de Lennard-Jones a été développée, afin d'obtenir un grand nombre de vecteurs propres de vibration, ce, dans le but d'étudier spécifiquement la nature des ondes constituant le régime de Pic Bosen. Renvoyant à la conclusion détaillée concernant ces études dans le Chap. 3, nous résumons ici les résultats principaux émanants de ces diverses études.

Au cours des divers travaux effectués dans cette thèse, dans le but de caractériser les propriétés mécaniques et vibrationnelles de matériaux amorphes modèles dans le régime élastique, nous avons montré, qu'il existe une longueur caractéristique de plusieurs dizaines de distances atomiques, en-dessous de laquelle la théorie continue homogène de l'élasticité ne peut décrire correctement, et le spectre vibrationnel, et la réponse mécanique à diverses sollicitations, de ces matériaux amorphes. Cette longueur est reliée à l'existence d'hétérogénéités élastiques comme quantités inhérentes du désordre dans ces matériaux, et donne lieu à l'apparition de mouvements collectifs des particules suite à l'application de sollicitations macroscopiques d'élongation uniaxiale comme de cisaillement. Ces mouvements, sont alors corrélés sur une telle distance, et caractérisent la réponse *non-affine* du système à une telle sollicitation. En parallèle, une étude de réponse à une sollicitation ponctuelle de verres de Lennard-Jones à 2D et 3D, a montré que la réponse du système à ce type de sollicitation devient *automoyennante*, lorsque la distance au point d'application de la sollicitation est plus grande que la taille caractéristique des hétérogénéités élastiques. Nous avons alors attribué à cette longueur le terme de "longueur d'*automoyennance*", longueur mésoscopique en-dessous de laquelle le désordre dans les matériaux amorphes devient pertinent, et les propriétés mécaniques et vibrationnelles

de tels matériaux ne peuvent être correctement décrites par la théorie continue de l'élasticité. Une telle longueur a alors été obtenue dans des verres "mous" de Lennard-Jones, aussi bien que dans un verre "dur" comme la silice. Nous montrons que le Pic Boson, anomalie élastique dans le spectre à basse fréquence de nos matériaux amorphes, se situe au bord du régime vibrationnel dominé par le champ *non-affine*. Ce Pic Boson marque alors un *cross-over* entre un régime où les vecteurs propres de vibration dont la longueur d'onde est supérieure à la longueur d'*automoyennance*, subissent une diffusion Rayleigh par les hétérogénéités élastiques, et un autre régime où les vecteurs propres dont la longueur d'onde est inférieure à la longueur d'*automoyennance* sont fortement diffractés par le désordre.

Dans le **Chap. 4**, les verres de Lennard-Jones précédemment étudiés sous pression hydrostatique nulle, sont étudiés cette fois-ci sous des pressions non nulles. Nous montrons alors dans ce chapitre, que le champ non-affine discuté dans le Chap. 3 ne varie que très peu sous l'effet de la pression, les tailles caractéristiques des hétérogénéités élastiques diminuant légèrement avec l'augmentation de la pression. L'étude des modes de vibration à 2D par diagonalisation de la matrice dynamique, et à 3D par le calcul de la transformée de Fourier de la fonction d'auto-corrélation des vitesses, met en évidence un déplacement de la pulsation associée au Pic Boson vers les pulsations les plus grandes, avec l'augmentation de la pression. D'autre part, nous montrons que quelle que soit la pression, la position du Pic Boson se situe près du régime dominé par le champ *non-affine*. Finalement, nous mettons en évidence, dans cette partie, que le déplacement de la pulsation de Pic Boson est inhérent à l'augmentation des vitesses du son dans le matériau avec l'augmentation de la pression. Ainsi, nous montrons que l'inverse de la longueur d'onde associée au Pic Boson est indépendante de la pression, justifiant l'argument selon lequel la quantité pertinente dans l'étude des propriétés vibrationnelles des amorphes réside en terme de longueur d'onde et non de pulsation. Dans ce cadre, il faut alors voir le Pic Boson comme une "longueur" caractéristique.

Ce que suggèrent les résultats obtenus dans les Chap. 3 et Chap. 4, dans le domaine de l'élasticité des matériaux amorphes, est qu'il semblerait qu'il faille considérer les amorphes comme des matériaux effectifs, avec modules élastiques effectifs, longueurs d'hétérogénéités élastiques effectives... L'image du cristal et de son traitement de l'élasticité jusqu'à l'échelle atomique, n'a de sens, chez les amorphes, qu'au-delà d'une certaine échelle de longueur donnée par la taille caractéristique des hétérogénéités élastiques. Une théorie qui traite de l'élasticité dans les matériaux amorphes doit tenir compte de l'existence d'une telle longueur, et même plus généralement d'une hiérarchie de longueurs. Partant de 2 – 3 distances interatomiques, taille à partir de laquelle le désordre peut provoquer l'existence de modules de cisaillements négatifs immergés dans une matrice de modules positifs [262], à l'échelle intermédiaire, le désordre donne naissance au champ non-affine et à sa longueur d'*automoyennance*, puis à une échelle plus grande que cette dernière longueur, le continuum élastique est atteint et le désordre devient non pertinent.

Finalement, dans le **Chap. 5**, la problématique de la plasticité dans les matériaux amorphes de type Lennard-Jones à 2D a été abordée, motivée par l'existence d'une longueur caractéristique

d'*automoyennance* dans le régime de réponse élastique de ces matériaux. Ainsi, un protocole de déformation quasi-statique athermique couramment utilisé expérimentalement pour l'étude des mousses, granulaires, et colloïdes, a permis de quantifier le rôle des hétérogénéités élastiques dans le régime d'écoulement plastique, montrant que celui-ci était spatialement hétérogène. Deux types d'évènements plastiques ont alors été isolés. En premier lieu, des réarrangements quadrupolaires localisés, existant pour la plupart dans le régime linéaire irréversible de la courbe contrainte-déformation. En deuxième lieu, des événements de type bandes de cisaillements qui dominent le régime d'écoulement plastique de cette même courbe. Une analyse de suivi de particule a alors montré deux régimes distincts : un régime hyper-diffusif aux temps courts, suivi d'un régime diffusif aux temps longs, même si le système est athermique. Ce dernier régime semblant apparaître dans le régime d'écoulement plastique pour des charges de déformations suffisamment grandes, ce résultat motive alors la définition d'une température effective dans le régime d'écoulement plastique.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] W. Klement, R.H. Willens, and P. Duwez, *Non-crystalline structure in solidified gold-silicon alloys*, Nature **187**, 869 (1960).
- [2] D.G. Cahill, S.K. Watson, and R.O. Pohl, *Lower limit to the thermal conductivity of disordered crystals*, Phys. Rev. B **46**, 6131 (1992).
- [3] J.P. Wittmer, A. Tanguy, J.-L. Barrat and L. Lewis, *Vibrations of amorphous, nanometric structure : When does continuum theory apply ?*, Europhysics Lett. **57**, 423-429 (2002).
- [4] A. Tanguy, J.P. Wittmer, F. Leonforte, and J.-L. Barrat, *Continuum limit of amorphous elastic bodies : A finite-size study of low-frequency harmonic vibrations*, Phys. Rev. B **66**, 174205 (2002).
- [5] S.V. Meshkov, *Low-frequency dynamics of Lennard-Jones glasses*, Phys. Rev. B **55**, 12113 (1997).
- [6] P.B. Allen, W. Garber, L. Angelani, *Character of Atomic Vibrations in a Lennard-Jones Glass*, cond-mat/0307435 (2003).
- [7] B. Rufflé, G. Guimbretière, E. Courtens, R. Vacher, and G. Monaco, *Glass-specific behavior in the damping of acoustic-like vibrations*, cond-mat/0506287 (2005).
- [8] B.W.H. van Beest, G.J. Kramer, R.A. van Santen, *Force fields for Silicas and Alumino-phosphates Based on Ab Initio Calculation*, Phys. Rev. Lett. **64**, 1955 (1990).
- [9] F.H. Stillinger and T.A. Weber, *Computer simulation of local order in condensed phases of silicon*, Phys. Rev. B **31**, 5262 (1985).
- [10] S. Tsuneyuki, M. Tsukada, H. Aoki and Y. Matsui, *First-Principles Interatomic Potential of Silica Applied to Molecular Dynamics*, Phys. Rev. Lett **61**, 869 (1988).
- [11] P. Vashishta, R.K. Kalia, J.P. Rino, I. Ebbsjö, *Interaction potential for SiO₂ : A molecular-dynamics study of structural correlations*, Phys. Rev. B **41**, 12197 (1990).
- [12] W.C. Swope, H.C. Andersen, P.H. Berens, and, K.R. Wilson, *A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules : application to small water clusters*, J. Chem. Phys., **76**, pp.637-649, 1982.
- [13] M.P. Allen, *Computer Simulation of Liquids*, (Oxford Science, Oxford 1987).
- [14] J.M. Thijssen, *Computational Physics*, (Cambridge University Press, Cambridge 1999).
- [15] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation : From Algorithms to Applications*, (Academic Press, London 2002).

- [16] P. Chaikin and T. Lubensky, *Principles of Condensed Matter Physics*, (Cambridge University Press, Cambridge, 1995).
- [17] L. Landau and E. Lifshitz, *Theory of Elasticity*, (Butterworth-Heinemann, London, 1995).
- [18] M.T. Dove, *Introduction to Lattice Dynamics*, (Cambridge University Press, Cambridge, U.K., 1993).
- [19] J.Y. Choi, J.J. Dongarra, R. Pozo, D.C. Sorensen, and D.W. Walker, *Int. J. Supercomput. Appl.* **8**, 99 (1994); Lociciel libre développé par R. Lehouq, K. Maschkoff, D. Sorensen and C.Y. Rice, Rice University, <http://www.caam.rice.edu/software/ARPACK/>.
- [20] W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, B.P. Flannery *Numerical Recipes in C++*, (Cambridge University Press, Cambridge, U.K., 2002).
- [21] N.F. Mott and E.A. Davis, *Electronic Processes in Noncrystalline Materials*, (Clarendon, Oxford, 1979).
- [22] J. Perez, F. Fouquet, and L. Normand, *Les Amorphes Métalliques - Aussois 1983* (Les Éditions de Physique, Paris, 1984), pp. 537-594.
- [23] J. Salençon, *Handbook of Mechanics* (Springer-Verlag, Berlin, 2001).
- [24] R.W. Hockney and J.W. Eastwood, *Computer Simulation using particles*, (Adam Hilger, New York, NY, 1988).
- [25] E.L. Pollock and J. Glosli, *Comments on PPPM, FMM, and the Ewald method for large periodic Coulombic systems*, *Comp. Phys. Comm.* **95**, 93 (1996).
- [26] S.J. Plimpton *Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics*, *J. Comp. Phys.* **117**, 1-19 (1995); S.J. Plimpton, R. Pollock, and M. Stevens, *Particle-Mesh Ewald and rRESPA for Parallel Molecular Dynamics Simulation* in *Proceeding of the height SIAM conference on Parallel Processing for Scientific Computing*, Minneapolis, MN (March 1997).
- [27] K. Binder, J. Horbach, W. Kob, W. Paul, and F. Varnik, *Molecular dynamics simulations*, *J. Phys. : Condens. Matter* **16**, S429 (2004).
- [28] M. Telford, *The case for bulk metallic glass*, *Materials Today*, March 2004, 36 (2004).
- [29] C.A. Angell, *Perspective on the glass transition*, *J. Phys. Chem. Solids* **49**, 63 (1988); C.A. Angell, *Formation of Glasses from Liquids and Biopolymer*, *Science* **267**, 1924 (1995).
- [30] R.M. Ernst, S.R. Nagel, and G.S. Grest, *Search for a correlation length in a simulation of the glass transition*, *Phys. Rev. B* **43**, 8070 (1991).
- [31] W. Kob, *Computer simulation of supercooled liquids and glasses*, *J. Phys. : Condens. Matter* **11**, R85 (1999).
- [32] S. Sastry, *Liquid limits : glass transition and liquid-gas spinodal boundaries of metastable liquids*, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 590 (2000).
- [33] D. Thirumalai and R.D. Mountain, *Relaxation of anisotropic correlations in (two-component) supercooled liquids*, *J. Phys. C : Solid State Phys.* **20**, L399 (1987);

- R.D. Mountain and D. Thirumalai, *Molecular-dynamics study of glassy and supercooled states of binary mixture of soft spheres*, Phys. Rev. A **36**, 3300 (1987); A.I. Mel'cuk, R.A. Ramos, H. Gould, W. Klein, and R.D. Mountain, *Long-lived Structures in Fragile Glass-Forming Liquids*, Phys. Rev. Lett. **75** 2522, (1995).
- [34] S. Bhattacharyya, A. Mukherjee, and B. Bagchi, *Correlated orientational and translational motions in supercooled liquids*, J. Chem. Phys. **117**, 2741 (2002).
- [35] J.N. Roux, J.-L. Barrat, and J.P. Hansen, *Dynamical diagnostic for the glass transition in soft-sphere alloys*, J. Phys. : Condens. Matter **1**, 7171 (1989).
- [36] G. Wanhström, *Molecular-dynamics study of a supercooled two-component Lennard-Jones system*, Phys. Rev. A **44**, 3752 (1991).
- [37] W. Kob, J.-L. Barrat, *Aging Effects in a Lennard-Jones Glass*, Phys. Rev. Lett. **78**, 4581 (1997).
- [38] R.J. Bell and P. Dean, *The structure of vitreous silica : validity of the random network model*, Philos. Mag. **25**, 1381 (1972).
- [39] S. Tsuneyuki, H. Aoki, M. Tsukada, and Y. Matsui, *Molecular-Dynamics study of the alpha to beta structural phase transition of quartz*, Phys. Rev. Lett. **64**, 776 (1990).
- [40] M. Wilson, P.A. Madden, M. Hemmati, and C.A. Angell, *Polarization Effects, Network Dynamics, and the Infrared Spectrum of Amorphous SiO₂*, Phys. Rev. Lett. **77**, 4023 (1996).
- [41] E.R. Weeks *et al.*, *Three-Dimensional Direct Imaging of Structural Relaxation Near the Colloidal Glass Transition*, Science (Washington, DC, U.S.) **287**, 627 (2000); P.N. Seagrè, S.P. Meeker, P.N. Pusey, and W.C.K. Poon, *Viscosity and Structural Relaxation in Suspensions of Hard-Sphere Colloids*, Phys. Rev. Lett. **75**, 958 (1995);
- [42] D.K. Kofke and P.G. Bolhuis, *Freezing of polydisperse hard spheres*, Phys. Rev. E **59**, 618 (1999); D.J. Lacks and J.R. Wienhoff, *Disappearances of energy minima and loss of order in polydisperse colloidal systems*, J. Chem. Phys. **111**, 398 (1999); R.P. Sear, *Molecular dynamics of a dense fluid of polydisperse hard spheres*, J. Chem. Phys. **113**, 4732 (2000); B. Doliwa and A. Heuer, *Cage Effect, Local Anisotropies, and Dynamic Heterogeneities at the Glass Transition : A Computer Study of Hard Spheres*, Phys. Rev. Lett. **80**, 4915 (1998).
- [43] A.P. Gast and W.B. Russel, Phys. Today **51**, 24 (1998).
- [44] K.N. Pham *et al.*, *Multiple Glassy States in a Simple Model System*, Science (Washington, DC, U.S.) **296**, 104 (2002).
- [45] R.K. Murarka and B. Bagchi, *Diffusion and viscosity in a supercooled polydisperse system*, Phys. Rev. E **67**, 051504 (2003).
- [46] N. Kiriushcheva and P.H. Poole, *Influence of mass polydispersity on dynamics of simple liquids and colloids*, Phys. Rev. E **65**, 011402 (2002).
- [47] W. Kob, C. Donati, S.J. Plimpton, P.H. Poole, and S.C. Glotzer, *Dynamical Heterogeneities in a Supercooled Lennard-Jones Liquid*, Phys. Rev. Lett **79**, 2827 (1997).

- [48] C. Donati, J.F. Douglas, W. Kob, S.J. Plimpton, P.H. Poole, and S.C. Glotzer, *Stinglike Cooperative Motion in a Supercooled Liquid*, Phys. Rev. Lett. **80**, 2338 (1998).
- [49] C. Donati, S.C. Glotzer, P.H. Poole, W. Kob, and S.J. Plimpton, *Spatial correlations of mobility and immobility in a glass-forming Lennard-Jones liquid*, Phys. Rev. E **60**, 3107 (1999).
- [50] S.C. Glotzer and C. Donati, *Quantifying spatially heterogeneous dynamics in computer simulations of glass-forming liquids*, J. Phys. : Condens. Matter **11** A285 (1999).
- [51] J. Qian, R. Hentschke, and A. Heuer, *Dynamic heterogeneities of translational and rotational motion of a molecular glass former from computer simulations*, J. Chem. Phys. **110**, 4514 (1999).
- [52] K. Vollmayr-Lee, W. Kob, K. Binder, and A. Zippelius, *Dynamical heterogeneities below the glass transition*, J. Chem. Phys. **116**, 5158 (2002).
- [53] S. Whitelam, L. Berthier, and J.P. Garrahan, *Dynamic Criticality in Glass-Forming Liquids*, Phys. Rev. Lett. **92**, 185705 (2004); S. Whitelam, L. Berthier, and J.P. Garrahan, *Renormalization group study of a kinetically constrained model for strong glasses*, cond-mat/0408694 (2004).
- [54] S.C. Glotzer, *Spatially heterogeneous dynamics in liquids : insights from simulation*, J. Non-Cryst. Solids **274**, 342 (2000).
- [55] L. Berthier, J.P. Garrahan, *Nontopographic description of inherent structure dynamics in glassformers*, J. Chem. Phys. **119**, 4367 (2003).
- [56] J.P. Garrahan and D. Chandler, *Geometrical Explanation and Scaling of Dynamical Heterogeneities in Glass Forming Systems*, Phys. Rev. Lett. **89**, 035704 (2002).
- [57] P. Mayer, H. Bissig, L. Berthier, L. Cipelletti, J.P. Garrahan, P. Sollich, and V. Trappe, *Heterogeneous Dynamics of Coarsening Systems*, cond-mat/0405402 (2004).
- [58] H. Sillescu, *Heterogeneity at the glass transition : a review*, J. Non-Cryst. Solids **243**, 81 (1999).
- [59] S.P. Das, *Fluctuating hydrodynamics models for supercooled liquids and development of long relaxation times*, Phys. Rev. E **54**, 1715 (1996).
- [60] A. Heuer, *Properties of a Glass-Forming System as Derived from Its Potential Energy Landscape*, Phys. Rev. Lett. **78**, 4051 (1997); S. Buchner and A. Heuer, *Potential energy landscape of a model glass former : Thermodynamics, anharmonicities, and finite size effects*, Phys. Rev. E **60**, 6507 (1999).
- [61] P.D. Gujrati and F. Semerianov, *Relevance of the Inherent Structures and Related Fundamental Assumptions in the Energy Landscape*, cond-mat/0404603 (2004).
- [62] M. Vogel, B. Doliwa, A. Heuer, S.C. Glotzer, *Particle rearrangements during transitions between local minima of the potential energy landscape of a supercooled Lennard-Jones liquid*, cond-mat/0309153 (2003).
- [63] A. Mukherjee, S. Bhattacharyya, and B. Bagchi, *Pressure and temperature dependence of viscosity and diffusion coefficients of a glassy binary mixture*, J. Chem. Phys. **116**, 4577 (2002).

- [64] Y. Inamura, M. Arai, M. Nakamura, T. Otomo, N. Kitamura, S.M. Bennington, A.C. Hannon, U. Buchenau, *Intermediate range structure and low-energy dynamics of densified vitreous silica*, J. Non-Cryst. Solids **293**, 389 (2001).
- [65] B. Frick, C. Alba-Simionesco, *Pressure dependance of the Boson peak in poly(butadiene)*, Appl. Phys. A **74**, S549-S551 (2002).
- [66] P. Jund and R. Jullien, *Densification effects on the Boson Peak in vitreous silica : a molecular-dynamics study*, J. Chem. Phys. **113**, 2768 (2000).
- [67] M. Yamaguchi, T. Nakayama, T. Yagi, *Effects of high pressure on the Bose Peak in a – GeS₂ studied by light scattering*, Physica B **263**, 258-260 (1999).
- [68] O. Pilla, L. Angelani, A. Fontana, J.R. Gonçalves and G. Ruocco, *Structural and dynamical consequences of density variation in vitreous silica*, J. Phys. : Condens. Matter **15**, S995-S1005 (2003).
- [69] K. Trachenko, M.T. Dove, V. Brazhkin and F.S. Elkin, *Network Rigidity and Properties of SiO₂ and GeO₂ Glasses under Pressure*, Phys. Rev. Lett. **93**, 135502 (2004).
- [70] V. Hizhnyakov, A. Laisaar, J. Kikas, An. Kuznetsov, V. Palm and A. Suisalu, *Transformation of soft localized modes in glasses under pressure*, Phys. Rev. B **62**, 11296 (2000).
- [71] V.L. Gurevich, D.A. Parshin, H.R. Schober, *Pressure dependance of the boson peak in glasses*, Phys. Rev B **71**, 14209 (2005).
- [72] S. Sugai and A. Onodera, *Medium-Range order in permanently densified SiO₂ and GeO₂ glass*, Phys. Rev. Lett. **77**, 4210 (1996).
- [73] R.J. Hemley, C. Meade, and H.K. Mao, Phys. Rev. Lett. **79**, 1420 (1997); J. Swenson, Phys. Rev. Lett. **79**, 1421 (1997); S. Sugai and A. Onodera, Phys. Rev. Lett. **79**, 1422 (1997).
- [74] C. Meade, R.J. Hemley, and H.K. Mao, *High-Pressure X-Ray Diffraction of SiO₂ Glass*, Phys. Rev. Lett. **69**, 1387 (1992).
- [75] R. Geilenkeuser, Th. Porschberg, M. Jäckel, A. Gladun, *Influence of high pressure on thermal properties of amorphous polystyrene*, Physica B, **263**, 276 (1999).
- [76] C.-S. Zha, R.J. Hemley, H.-K. Mao, T.S. Duffy, and C. Meade, *Acoustic velocities and refractive index of SiO₂ glass to 57.5 GPa by Brillouin scattering*, Phys. Rev. B **50**, 13105 (1994).
- [77] L.E. Silbert, A.J. Liu, S.R. Nagel, *Vibrations and diverging length scales near the unjamming transition*, cond-mat/0501616 (2005).
- [78] M. Wyart, S.R. Nagel, T.A. Witten, *Geometric origin of excess low-frequency vibrational modes in weakly-connected amorphous solids*, cond-mat/0409687 (2004).
- [79] M. Wyart, L.E. Silbert, S.R. Nagel, T.A. Witten, *Effects of compression on the vibrational modes of marginally jammed solids*, cond-mat/0508415 (2005).
- [80] M.I. Klinger and A.M. Kosevich, *Soft-mode-dynamics model of acoustic-like high-frequency excitations in Boson peak spectra of glasses*, Phys. Lett. A **280**, 365 (2001).

- [81] M.I. Klinger and A.M. Kosevich, *Soft-mode dynamics model of boson peak and high frequency sound in glasses : “inelastic” Ioffe-Regel crossover and strong hybridization of excitations*, Phys. Lett. A **295**, 311 (2002).
- [82] M.I. Klinger and A.M. Kosevich, *Model of high frequency vibrational dynamics in glasses : strong hybridization of acoustic and soft mode excitations in Ioffe-Regel crossover*, Phys. Chem. Glasses **44**, 187 (2003).
- [83] M.I. Klinger and A.M. Kosevich, *THz frequency dynamics related to soft atomic modes in glasses*, J. Non-Cryst. Solids **345**, 242 (2004).
- [84] S. Alexander, *Amorphous solids : their structure, lattice dynamics and elasticity*, Phys. Rep. **296**, 65 (1998).
- [85] M.E. Cates, J.P. Wittmer, J.P. Bouchaud, and P. Claudin, *Jamming, Force Chains, and Fragile Matter* Phys. Rev. Lett **81**, 1841 (1998) ; M.E. Cates, J.P. Wittmer, J.P. Bouchaud, and P. Claudin, *Jamming and static stress transmission in granular materials*, Chaos **9**, 511 (1999).
- [86] G. Debrégeas, H. Tabuteau, and J.-M. di Meglio, *Deformation and flow of a two-dimensional foam under continuous shear*, Phys. Rev. Lett. **87**, 178305 (2001).
- [87] S.A. Langer, A.J. Liu, *Effect of random packing on stress relaxation in foam*, J. Phys. Chem. B, **101**, 8667 (1997).
- [88] S.I. Simdyankin, S.N. Taraskin, M. Elenius, S.R. Elliott, and M. Dzugutov, *Nature of vibrational eigenmodes in topologically disordered solids*, Phys. Rev. B **65**, 104302 (2002).
- [89] T. Kustanovich, Y. Rabin, and Z. Olami, *Organization of atomic bond tensions in model glasses*, Phys. Rev. B **67**, 104206 (2003).
- [90] U. Buchenau, Yu.M. Galperin, V.L. Gurevich, and H.R. Schober, *Anharmonic potentials and vibrational localization in glasses*, Phys. Rev. B **43**, 5039 (1991).
- [91] U. Buchenau, Yu.M. Galperin, V.L. Gurevich, D.A. Parshin, M.A. Ramos, and H.R. Schober, *Interaction of soft modes and sound waves in glasses*, Phys. Rev. B **46**, 2798 (1992).
- [92] V.L. Gurevich, D.A. Parshin, J. Pelous, and H.R. Schober, *Theory of low-energy Raman scattering in glasses*, Phys. Rev. B **48**, 16318 (1993).
- [93] V.L. Gurevich, D.A. Parshin, and H.R. Schober, *Anharmonicity, vibrational instability, and the Boson Peak in glasses*, Phys. Rev. B **67**, 094203 (2003).
- [94] V.L. Gurevich, D.A. Parshin, and H.R. Schober, *On the Theory of Boson Peak in Glasses*, JETP Lett. **76**, 553 (2002).
- [95] S.N. Taraskin and S.R. Elliott, *Propagation of plane-wave vibrational excitations in disordered systems*, Phys. Rev. B **61**, 12017 (2000).
- [96] S. Alexander, *Vibrations of fractals and scattering of light from aerogels*, Phys. Rev. B **40**, 7953 (1989).
- [97] P. Sheng, M. Zhou, and Z.-Q. Zhang, *Phonon transport in strong-scattering media*, Phys. Rev. Lett. **72**, 234 (1994).

- [98] E. Duval, A. Boukenter, and T. Achibat, *Vibrational dynamics and the structure of glasses*, J. Phys. Condens. Matter **2**, 10227 (1990).
- [99] B. Rossi, G. Vilianni, E. Duval, L. Angelani, and W. Garber, *Temperature-dependant vibrational heterogeneities in harmonic glasses*, soumis à Europhys. Lett., preprint (2005).
- [100] J.E. Graebner, B. Golding, and L.C. Allen, *Phonon localization in glasses*, Phys. Rev. B **34**, 5696 (1986).
- [101] M. Yamaguchi and Y. Yagi, *Anharmonicity of low vibrations in a – GeS₂ studied by light scattering*, Europhys. Lett. **47**, 462 (1999).
- [102] B.A. DiDonna and T.C. Lubensky, *Nonaffine Correlations in Random Elastic Media*, cond-mat/0506456 (2005).
- [103] M.V. Jaric and U. Mohanty, *Density-functional theory of elastic moduli : Hard-sphere and Lennard-Jones crystals*, Phys. Rev. B **37**, 4441 (1988).
- [104] D. Weaire, M.F. Ashby, J. Logan and M.J. Weins, *On the use of pair potentials to calculate the properties of amorphous metals*, Acta Met. **19**, 779 (1971).
- [105] S. Jovanovic and C.S. Smith, *Elastic Modulus of Amorphous Nickel Films*, J. Appl. Phys. **32**, 121 (1961).
- [106] B. Golding, B.G. Bagley, and F.S.L. Hsu, *Soft Transverse Phonons in a Metallic Glass*, Phys. Rev. Lett. **29**, 68 (1972).
- [107] D.R. Squire, A.C. Holt, and W.G. Hoover, *Isothermal elastic constants for argon. Theory and Monte Carlo calculations*, Physica **42**, 388 (1969); W.G. Hoover, A.C. Holt, and D.R. Squire, *Adiabatic elastic constants for argon. Theory and Monte Carlo calculations*, Physica **44**, 437 (1969).
- [108] T. Masumoto and R. Maddin, *Structural stability and mechanical properties of amorphous metals*, Mater. Sci. Eng. **19**, 1 (1975).
- [109] J.R. Ray and A. Rahman, *Statistical ensembles and molecular dynamics studies of anisotropic solids*, J. Chem. Phys. **80**, 4423 (1984); J.R. Ray and A. Rahman, *Statistical ensembles and molecular dynamics studies of anisotropic solids.II*, J. Chem. Phys. **82**, 4243 (1985); J.R. Ray, *Elastic constants and statistical ensembles in molecular dynamics*, Comput. Phys. Rep. **8**, 109 (1988).
- [110] J.F. Lutsko, *Generalized expressions for the calculation of elastic constants by computer simulation*, J. Appl. Phys. **65**, 2991 (1989).
- [111] M.L. Klein and R.D. Murphy, *Elastic constants of solid Ar, Kr, and Xe : A Monte Carlo study*, Phys. Rev. B **6**, 2433 (1972).
- [112] J.R. Ray, M.C. Moody, and A. Rahman, *Molecular dynamics calculation of elastic constants for a crystalline system in equilibrium*, Phys. Rev. B **32**, 733 (1985).
- [113] J.R. Ray, M.C. Moody, and A. Rahman, *Calculation of elastic constants using isothermal molecular dynamics*, Phys. Rev. B **33**, 895 (1986).
- [114] Z. Zhou and B. Joos, *Stability criteria for homogeneously stressed materials and calculation of elastic constants* Phys. Rev. B **54**, 3841 (1996).

- [115] Z. Zhou and B. Joos, *Fluctuation formulas for the elastic constants of an arbitrary system*, Phys. Rev. B **66**, 054101 (2002).
- [116] A. Lemaître and C. Maloney, *Sum rules for the quasi-static and visco-elastic response of disordered solids at zero temperature*, cond-mat/0410592 (2004).
- [117] J.H. Irving and J.G. Kirkwood, *The Statistical Mechanical Theory of Transport Processes. IV. The Equations of Hydrodynamics*, J. Chem. Phys. **18**, 817 (1950).
- [118] J.-L. Barrat and J.-P. Hansen, J. de Physique **47**, 1547 (1987).
- [119] A.J. Liu and S.R. Nagel, *Jamming is not just cool any more*, Nature (London) **396**, 21 (1998).
- [120] C. Goldenberg and I. Goldhirsch, *Small and Large Scale Granular Statics*, Granular Matter **6**, 87 (2003).
- [121] I. Goldhirsch and C. Goldenberg, *On the Microscopic Foundations of Elasticity*, Eur. Phys. J. E **9**, 245 (2002).
- [122] C. Goldenberg and I. Goldhirsch, *Force chains, microelasticity and macroelasticity*, Phys. Rev. Lett. **89**, 084302 (2002).
- [123] F. Radjai, D.E. Wolf, M. Jean, and J.-J. Moreau, *Bimodal Character of Stress Transmission in Granular Packings*, Phys. Rev. Lett. **80**, 61 (1998).
- [124] F. Radjai and S. Roux, *Turbulent-like fluctuations in quasistatic flow of granular media*, Phys. Rev. Lett. **89**, 064302 (2002).
- [125] E. Kolb, J. Cviklinski, J. Lanuza, P. Claudin and E. Clément, *Reorganization of a dense granular assembly : the “unjamming response function”*, Phys. Rev. E **69**, 031306 (2004).
- [126] J.R. Williams and N. Rege, Powder Technology **90**, 187 (1997).
- [127] R. da Silveira, G. Vidalenc, and C. Gay, *Stress propagation in two dimensional frictional granular matter*, cond-mat/0208214 (2002).
- [128] D. Serero, G. Reydellet, P. Claudin, E. Clément, and D. Levine, *Stress Response function of a granular layer : quantitative comparison between experiments and isotropic elasticity*, Eur. Phys. J. E **6**, 169 (2001).
- [129] G. Reydellet and E. Clément, *Green’s Function Probe of a Static Granular Piling*, Phys. Rev. Lett. **86**, 3308 (2001).
- [130] C. Gay, R. da Silveira, *Continuum Theory of Frictional Granular Matter*, cond-mat/0208155 (2002).
- [131] L. Vanel, D.W. Howell, D. Clark, R.P. Beringer, and E. Clément, *Memories in sand : experimental tests of construction history on stress distributions under sandpiles*, Phys. Rev. E **60**, R5040 (1999) ; L. Vanel, P. Claudin, J.-P. Bouchaud, M.E. Cates, E. Clément, and J.P. Wittmer, *Stresses in Silos : Comparison Between Theoretical Models and New Experiments*, Phys. Rev. Lett. **84**, 1439 (2000).
- [132] M. Otto, J.-P. Bouchaud, P. Claudin, and J.E.S. Socolar, *Anisotropy in granular media : classical elasticity and directed force chain network*, cond-mat/0211015 (2002).

- [133] C. Song, P. Wang, F. Potiguar, and H.A. Makse, *Experimental and computational studies of Jamming*, J. Phys. : Condens. Matter **17**, S2755 (2005).
- [134] C. Song, P. Wang, and H.A. Makse, *Experimental measurement of an effective temperature for jammed granular materials*, PNAS **102**, 2299 (2005).
- [135] A. Sjölander and L.A. Turski, *On the properties of supercooled classical liquids*, J. Phys.C **11**, 1973 (1978).
- [136] T. Gestzi, *Pre-vitrification by viscosity feedback*, J. Phys. C **16**, 5805 (1983).
- [137] J.-P. Hansen, I.R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, (Academic Press, NY, U.S., 1986).
- [138] U. Bengtzelius, W. Götze, A. Sjölander, J. Phys. C **17**, 5915 (1984).
- [139] W. Götze, in *Liquids, freezing and the glass transition* (Hansen, Levesque and Zinn-Justin eds., North Holland, Amsterdam 1991).
- [140] W. Götze, L. Sjögren, Rep. Prog. Phys. **55**, 241 (1992).
- [141] W. Kob and H.C. Andersen, *Scaling Behaviour in the beta-Relaxation Regime of a Supercooled Lennard-Jones Mixture*, Phys. Rev. Lett. **73**, 1376 (1994)
- [142] W. Kob, H.C. Andersen, *Testing mode-coupling theory for a supercooled binary Lennard-Jones mixture : The van Hove correlation function*, Phys. Rev. E **51**, 4626 (1995); W. Kob, H.C. Andersen *Testing mode-coupling-theory for a supercooled binary Lennard-Jones mixture : Intermediate scattering function and dynamic susceptibility*, Phys. Rev. E **52**, 4134 (1995).
- [143] W. Götze and L. Sjögren, *Comments on the mode coupling theory for structural relaxation*, Chem. Phys. **212**, 47 (1996).
- [144] W. Götze and M.R. Mayr, *Evolution of vibrational excitations in glassy systems*, Phys. Rev. E **61**, 587 (2000).
- [145] P.A.V. Johnson, A.C. Wright, and R.N. Sinclair, *Neutron scattering from vitreous silica II. Twin-axis diffraction experiments*, J. Non-Cryst. Solids **58**, 109 (1983); A.C. Wright and R.N. Sinclair, *Neutron scattering from vitreous silica III. Elastic diffraction*, J. Non-Cryst. Solids **76**, 351 (1985); D.I. Grimley, A.C. Wright, and R.N. Sinclair, *Neutron scattering from vitreous silica IV. Time of flight diffraction*, J. Non-Cryst. Solids **119**, 49 (1990); A.C. Wright, *Neutron scattering from vitreous silica V. The structure of vitreous silica : what have we learnt from 60 years of diffraction studies ?*, J. Non-Crystal. Solids **179**, 84 (1994).
- [146] R. Brückner, *Properties and Structure of vitreous silica. I*, J. Non-Cryst. Solids **5**, 123 (1970).
- [147] R.L. Mozzi and B.E. Warren, *The structure of vitreous silica*, J. Appl. Cryst. **2**, 164 (1969).
- [148] R.F. Pettifer, R. Dupree, I. Farman, and U. Sternberg, *NMR determination of Si – O – Si bond angle distributions in silica*, J. Non-Cryst. Solids **106**, 408 (1988).

- [149] P.G. Coombs, J.F. De Natale, P.J. Hood, E.K. McElfresh, R.S. Wortman, and J.F. Schackelford, *The nature of the Si – O – Si bond angle distribution in vitreous silica*, *Phil. Mag.* **51**, L39 (1985).
- [150] J. Neuefeind, K.-D. Liss, *Bond angle distribution in germania and silica*, chem-ph/9603004 (1996).
- [151] B. Helen, E. Courtens, R. Vacher, A. Yamanaka, M. Kataoka, and K. Inoue, *Hyper-Raman Scattering Observation of the Boson Peak in Vitreous Silica*, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5355 (2000).
- [152] U. Buchenau, M. Prager, N. Nuecker, A.J. Dianoux, N. Ahmad, and W.A. Philips, *Low-frequency modes in vitreous silica*, *Phys. Rev. B* **34**, 5665 (1986).
- [153] R. Berman, *Thermal Conductivity of Glasses at Low Temperature*, *Phys. Rev.* **76**, 315 (1949).
- [154] R.C. Zeller and R.O. Pohl, *Thermal Conductivity and Specific Heat of Noncrystalline Solids*, *Phys. Rev. B* **4**, 2029 (1971).
- [155] R.S. Krishnan, *The scattering of light in fused quartz and its Raman spectra*, *Proc. Indian Acad. Sci. A* **37**, 377 (1953).
- [156] J. Horbach and W. Kob, *Static and dynamic properties of a viscous silica melt*, *Phys. Rev. B* **60**, 3169 (1999).
- [157] J. Horbach and W. Kob, *Relaxation dynamics of a viscous silica melt : The intermediate scattering functions*, *Phys. Rev. E* **64**, 041503 (2001).
- [158] J. Horbach, W. Kob, K. Binder, C.A. Angell, *Finite size effects in simulations of glass dynamics*, *Phys. Rev. E* **54**, R5897 (1996).
- [159] J. Horbach, W. Kob, and K. Binder, *Specific heat of amorphous silica within the harmonic approximation*, *J. Phys. Chem. B* **103**, 4104 (1999).
- [160] P. Jund and R. Jullien, *The glass transition in a model silica glass : evolution of the local structures*, *Phil. Mag. A* **79**, 223 (1999).
- [161] J.P. Rino, I. Ebbsjö, R.K. Kalia, A. Nakano, and P. Vashishta, *Structure of rings in vitreous SiO₂*, *Phys. Rev. B* **47**, 3053 (1992).
- [162] Y. Guissani and B. Guillot, *A numerical investigation of the liquid-vapor coexistence curve of silica*, *J. Chem. Phys.* **104**, 7633 (1995).
- [163] I. Saika-Voivod, F. Sciortino, and P.H. Poole, *Computer simulations of liquid silica : equation of state and liquid-liquid phase transition*, cond-mat/0007380 (2000).
- [164] J.H. Konnert and J. Karle, *The computation of radial distribution functions for glassy materials*, *Acta Cryst. A* **29**, 702 (1973).
- [165] M. Benoit, S. Ispas, P. Jund, and R. Julien, *Model of silica glass from combined classical and ab initio molecular-dynamics simulations*, *Eur. Phys. J. B* **13**, 631 (2000).
- [166] M. Benoit, S. Ispas, and M.E. Tuckerman, *Structural properties of molten silicates from ab initio molecular-dynamics simulations : Comparison between CaO – Al₂O₃ – SiO₂ and SiO₂*, *Phys. Rev. B* **64**, 224205 (2001).

- [167] S.N. Taraskin and S.R. Elliott, *Nature of vibrational excitations in vitreous silica*, Phys. Rev. B **56**, 8605 (1997).
- [168] K. Vollmayr, W. Kob, and K. Binder, *Cooling-rate effects in amorphous silica : a computer-simulation study*, Phys. Rev. B **54**, 15808 (1996).
- [169] W. Jin, P. Vashishta, and R.K. Kalia, *Dynamic structure factor and vibrational properties of SiO₂ glass*, Phys. Rev. B **48**, 9359 (1993).
- [170] R. Guido Della Valle and E. Venutti, *A molecular dynamics study of the vibrational properties of silica glass*, Chem. Phys. **179**, 411 (1994).
- [171] J. Horbach, W. Kob, K. Binder, *The dynamics of supercooled silica : acoustic modes and boson peak*, J. Non-Cryst. Solids **235-237**, 320 (1998).
- [172] T. Nakayama, *Boson peak and terahertz frequency dynamics of vitreous silica*, Rep. Prog. Phys. **65** 1195 (2002).
- [173] S.N. Taraskin and S.R. Elliott, *Connection between the true vibrational density of states and that derived from inelastic neutron scattering*, Phys. Rev. B **55**, 117 (1997).
- [174] P. Benassi, M. Krisch, C. Masciovecchio, V. Mazzacurati, G. Monaco, G. Ruocco, F. Sette, and R. Verbeni *Evidence of High Frequency Propagating Modes in Vitreous Silica* Phys. Rev. Lett. **77**, 3835 (1996).
- [175] O. Pilla, A. Cunsolo, A. Fontana, C. Masciovecchio, G. Monaco, M. Montagna, G. Ruocco, T. Scopigno, and F. Sette *Nature of the Short Wavelength Excitations in Vitreous Silica : An X-Ray Brillouin Scattering Study*, Phys. Rev. Lett. **85**, 2136 (2000).
- [176] E. Duval, S. Etienne, G. Simeoni, and A. Mermet, *communication privée*.
- [177] E. Courtens, M. Foret, B. Hehlen, B. Rufflé, and R. Vacher, *The crossover from propagating to strongly scattered acoustic modes of glasses observed in densified silica*, J. Phys. : Condens. Matter **15**, S1279-S1290 (2003).
- [178] M. Foret, R. Vacher, E. Courtens, and G. Monaco, *Merging of the acoustic branch with the boson peak in densified silica glass* Phys. Rev. B **66**, 024204 (2002).
- [179] B. Rufflé, M. Foret, E. Courtens, R. Vacher, and G. Monaco, *Observation of the onset of strong scattering on high frequency acoustic phonons in densified silica*, Phys. Rev. Lett. **90**, 095502 (2003).
- [180] B. Guillot and Y. Guissani, *Boson peak and high frequency modes in amorphous silica*, Phys. Rev. Lett. **78**, 2401 (1997).
- [181] E. Rat, M. Foret, G. Massiera, R. Vialla, M. Arai, R. Vacher, and E. Courtens, *Anharmonic vs. relaxational sound damping in glasses : I. Brillouin scattering from densified silica*, cond-mat/0505558 (2005).
- [182] B. Hehlen, E. Courtens, R. Vacher, A. Yamanaka, M. Kataoka, and K. Inoue, *Hyper-Raman scattering observation of the boson peak in vitreous silica*, Phys. Rev. Lett. **84**, 5355 (2000).
- [183] M. Foret, E. Courtens, R. Vacher, J.-B. Suck, *Scattering Investigation Of Acoustic Localization in Fused Silica*, Phys. Rev. Lett. **77**, 3831 (1996).

- [184] M. Foret, E. Courtens, R. Vacher, J.-B. Suck, *Comment on "Evidence of High Propagating Modes in Vitreous Silica"*, Phys. Rev. Lett. **78**, 4669 (1997).
- [185] P. Benassi, M. Krisch, C. Masciovecchio, V. Mazzacurati, G. Monaco, G. Ruocco, F. Sette, and R. Verbeni, *Benassi et al. Reply*, Phys. Rev. Lett. **78**, 4670 (1997).
- [186] T.C. Zhu, H.J. Maris, and J. Tauc, *Attenuation of longitudinal-acoustic phonons in amorphous SiO₂ at frequencies up to 440 Ghz*, Phys. Rev. B **44**, 4281 (1991).
- [187] D. Engberg, A. Wischnewski, U. Buchenau, L. Börjesson, A.J. Dianoux, A.P. Sokolov, L.M. Torell, *Origin of the boson peak in a network glass B₂O₃*, Phys. Rev. B **59**, 4053 (1998).
- [188] A. Wischnewski, U. Buchenau, A.J. Dianoux, W.A. Kamitakahara, J.L. Zarestky, *Sound-wave scattering in silica*, Phys. Rev. B **57**, 2663 (1998).
- [189] U. Buchenau, N. Nücher, A.J. Dianoux, *Neutron Scattering Study of the Low-Frequency Vibrations in Vitreous Silica*, Phys. Rev. Lett. **53**, 2316 (1984).
- [190] G. Ruocco and F. Sette, *High-frequency vibrational dynamics in glasses*, J. Phys. : Condens. Matter **13**, 9141 (2001).
- [191] S. Etienne, L. David, A.J. Dianoux, L. Saviot, E. Duval, *Effect of aging on the boson peak and relaxation processes in a glassy polymer*, J. Non-Cryst. Solids **307-310**, 109 (2002).
- [192] E. Duval, A. Mermet, N.V. Surotsev, A.J. Dianoux, *Boson peak, nanostructures and relaxation of glasses*, J. Non-Cryst. Solids **235-237**, 203 (1997).
- [193] E. Duval, L. Saviot, A. Mermet, L. David, S. Etienne, V. Bershtein, A.J. Dianoux, *Inelastic light, neutron, and X-ray scattering related to the heterogeneous elasticity of glasses*, J. Non-Cryst. Solids **307-310**, 103 (2002).
- [194] E. Duval, T. Achibat, A. Boukenter, B. Varrel, R. Calemczuk, B. Salce, *Low-energy excitations in polyvinyl chloride : Raman scattering and thermal properties*, J. Non-Cryst. Solids **190**, 258 (1995).
- [195] A.P. Sokolov, U. Buchenau, W. Steffen, B. Frick, A. Wischnewski, *Comparison of Raman- and neutron-scattering data for glass-forming systems*, Phys. Rev. B **52**, 9815 (1995).
- [196] R. Bergman, L. Börjesson, L.M. Torell, and A. Fontana, *Dynamics around the liquid-glass transition in poly(propylene-glycol) investigated by wide-frequency-range light-scattering techniques*, Phys. Rev. B **56**, 11619 (1997).
- [197] A.P. Sokolov, V.N. Novikov, B. Strube, *Quasielastic light and neutron-scattering spectra in polybutadiene : Relation to the boson peak vibrations*, Phys. Rev. B **56**, 5042 (1997).
- [198] E. Duval and A. Mermet, *Inelastic X-ray scattering from nonpropagating vibrational modes in glasses*, Phys. Rev. B **58**, 8159 (1998).
- [199] E. Duval, L. Saviot, L. David, S. Etienne and J.-F. Jal, *Effect of physical aging on the low-frequency vibrational density of states of a glassy polymer*, Europhys. Lett. **63**, 778 (2003).

- [200] A. Mermet, N.V. Surotsev, E. Duval, J.-F. Jal, J. Dupuy-Philon, and A.J. Dianoux, *Inelastic neutron and Raman scattering of poly(methyl methacrylate) : Nanostructures of polymer glasses*, Europhys. Lett. **36**, 277 (1996).
- [201] O. Yamamuro, I. Tsukushi, T. Matsuo, K. Takeda, T. Kanaya, and K. Kaji, *Inelastic neutron scattering study of low-energy excitations in vapor-deposited glassy propylene*, J. Chem. Phys. **106**, 2997 (1997).
- [202] J. Colmenero, A. Arbe, and A. Alegria, *Crossover from Debye to non-Debye dynamical behavior of the alpha relaxation observed by quasielastic neutron scattering in a glass-forming polymer*, Phys. Rev. Lett. **71**, 2603 (1993).
- [203] B. Rufflé, J. Etrillard, B. Toudic, C. Ecolivet, G. Coddens, J.P. Ambroise, E. Guéguen, and R. Marchand, *Comparative analysis of the fast dynamics in the supercooled nonfragile glass-forming liquid $Na_{0.5}Li_{0.5}PO_3$ observed by coherent neutron scattering*, Phys. Rev. B **56**, 11546 (1997).
- [204] T. Franosch, W. Götze, M.R. Mayr, and A.P. Singh, *Evolution of structural relaxation spectra of glycerol within the gigahertz band*, Phys. Rev. E **55**, 3183 (1997).
- [205] J.L. Feldman, P.B. Allen, and S.R. Bickham, *Numerical study of low-frequency vibrations in amorphous silicon*, Phys. Rev. B **59**, 3551 (1999).
- [206] J. Fabian and P.B. Allen, *Anharmonic Decay of Vibrational States in Amorphous Silicon*, Phys. Rev. Lett. **77**, 3839 (1996).
- [207] S. Blaineau and P. Jund, *Calculated vibrational and electronic properties of various sodium thiogermanate glasses*, cond-mat/0505061 (2005).
- [208] A.F. Ioffe and A.R. Regel, *Non-crystalline, amorphous, and liquid electronic semiconductors*, Prog. Semicond. **4**, 237 (1960).
- [209] S. John and M.J. Stephen, *Wave propagation and localisation in a long-range correlated random potential*, Phys. Rev. B **28**, 6358 (1983); S. John, H. Sompolinsky, M.J. Stephen, *Localization in a disordered elastic medium near two dimensions*, Phys. Rev. B **27**, 5592 (1983).
- [210] S.N. Taraskin and S.R. Elliott, *Scattering of plane-waves atomic vibrations in disordered structures*, cond-mat/9907238 (1999).
- [211] R. Sainidou, N. Stefanou, and A. Modinos, *Green's function formalism for phononic crystals* Phys. Rev. B **69**, 064301 (2004).
- [212] A.I. Chumakov, I. Sergueev, U. van Bürck, W. Schirmacher, T. Asthalter, R. Ruffer, O. Leupold, and W. Petry, *Collective nature of the boson peak and universal transboson dynamics of glasses*, Phys. Rev. Lett. **92**, 245508 (2004).
- [213] S.N. Taraskin and S.R. Elliott, *Vibrations in disordered systems*, Physica B **316-317**, 81 (2002).
- [214] E. Maurer and W. Schirmacher, *Local oscillators vs. elastic disorder : a comparison of two models for the Boson Peak*, J. Low-Temperature Phys. **137**, 453 (2004).

- [215] W. Schirmacher, M. Pöhlmann, E. Maurer, *Anharmonic interactions and the low-temperature thermal anomalies in topologically disordered systems*, Phys. Stat. Sol. (b) **230**, 31 (2002).
- [216] V. Gurarie and A. Altland, *Phonons in random elastic media and the boson peak*, Phys. Rev. Lett. **94**, 245502 (2005).
- [217] F. Shahbazi, A. Bahraminasab, S. Mehdi Vaez Allaei, M. Sahimi, and M. Reza Rahimi Tabar, *Localization of elastic waves in heterogeneous media with off-diagonal disorder and long-range correlations*, cond-mat/0504630 (2005).
- [218] S.N. Taraskin and S.R. Elliott, *Vector vibrations and the Ioffe-Regel crossover in disordered lattices*, cond-mat/0204549 (2002).
- [219] S.N. Taraskin, E. Allen, S.R. Elliott, *Vibrational excitations in lattices with anisotropic force-constant disorder analysed by the coherent potential approximation*, J. Non-Cryst. Sol. **307-310**, 92 (2002).
- [220] S.N. Taraskin, Y.L. Loh, G. Natarajan, S.R. Elliott, *Vibrational dynamics in disordered structures studied by the coherent potential approximation*, J. Non-Cryst. Sol. **293-295**, 333 (2001).
- [221] S.N. Taraskin, Y.L. Loh, G. Natarajan, and S.R. Elliott, *Origin of the boson peak in systems with lattice disorder*, Phys. Rev. Lett. **86**, 1255 (2001).
- [222] W. Schirmacher, G. Diezemann, C. Ganter, *Harmonic Vibrational Excitations in Disordered Solids and the “Boson Peak”*, Phys. Rev. Lett. **81**, 136 (1998).
- [223] W. Schirmacher, G. Diezemann, C. Ganter, *Model calculations for vibrational properties of disordered solids and the “boson peak”*, Physica B **263-264**, 160 (1999).
- [224] W. Schirmacher, and G. Diezemann, *Propagation and localisation of vibrational modes in 3-dimensional disordered systems : the binary force constant model*, Ann. Phys. (Leipzig) **8**, 727 (1999).
- [225] W. Schirmacher, G. Diezemann, C. Ganter, *Model calculations for the vibrational anomalies of a disordered Lennard-Jones solid*, Physica B **284-288**, 1147 (2000).
- [226] T.S. Grigera, V. Martin-Mayor, G. Parisi, and P. Verrocchio, *Vibrations in glasses and Euclidian random matrix theory*, J. Phys. Condens. Matter **14**, 2167 (2002); V. Martin-Mayor, M. Mézard, G. Parisi, and P. Verrocchio, *The dynamical structure factor in topologically disordered systems*, J. Chem. Phys. **114**, 8068 (2001); T.S. Grigera, V. Martin-Mayor, G. Parisi, and P. Verrocchio, *Vibrational spectrum of topologically disordered systems*, Phys. Rev. Lett. **87**, 085502 (2001); T.S. Grigera, V. Martin-Mayor, G. Parisi, and P. Verrocchio, *Phonon interpretation of the “boson peak” in supercooled liquids*, nature **422**, 289 (2003); S. Ciliberti, T.S. Grigera, V. Martin-Mayor, G. Parisi, and P. Verrocchio, *Brillouin and boson peaks in glasses from vector euclidian random matrix theory*, J. Chem. Phys. **119**, 8577 (2003); S. Ciliberti, T.S. Grigera, V. Martin-Mayor, G. Parisi, and P. Verrocchio, *The boson peak and the phonons in glasses*, cond-mat/0312073 (2003).
- [227] V. Martin-Mayor, G. Parisi, and P. Verrocchio, *Dynamical structure factor in disordered systems*, Phys. Rev. E **62**, 2373 (2000).

- [228] G. Parisi, *Euclidian random matrices, the glass transition and the Boson peak*, cond-mat/0301282 (2003).
- [229] D.L. Malandro and D.J. Lacks, *Relationships of shear-induced changes in the potential energy landscape to the mechanical properties of ductile glasses*, J. Chem. Phys. **110**, 4593 (1999).
- [230] R. Yamamoto and A. Onuki, *Nonlinear rheology of a highly supercooled liquid*, Europhys. Lett. **40**, 61 (1997).
- [231] C. Maloney and A. Lemaître, *Subextensive Critical Behavior in the Athermal, Quasistatic limit of amorphous matter in Plastic Shear Flow*, Phys. Rev. Lett. , (2003).
- [232] C. Maloney and A. Lemaître, *Universal Breakdown of Elasticity at the Onset of Material Failure*, Phys. Rev. Lett. **93**, 195501 (2004).
- [233] M.L. Falk and J.S. Langer, *Dynamics of viscoplastic deformation in amorphous solids*, Phys. Rev. E **57**, 7192 (1998).
- [234] A. Kabla and G. Debrégeas, *Local Stress Relaxation and Shear Banding in a Dry Foam under Shear*, Phys. Rev. Lett. **90**, 58303 (2003).
- [235] G. Debrégeas, H. Tabuteau, and J.-M. Di Meglio, *Deformation and flow of a two-dimensional foam under continuous shear*, Phys. Rev. Lett. **87**, 178305 (2001).
- [236] J.Y. Cavallé, J. Perez, and G.P. Johari, *Molecular theory for the rheology of glasses and polymers*, Phys. Rev. B **39**, 2411 (1989).
- [237] P. Coussot, J.S. Raynaud, F. Bertrand, P. Moucheront, J.P. Guilbaud, H.T. Huynhand, S. Jarny, and D. Lesueur, *Coexistence of liquid and solid phases in flowing soft glassy materials*, Phys. Rev. Lett. **88**, 218301 (2002).
- [238] A.S. Argon, *Plastic deformation in metallic glasses*, Acta Metall. **27**, 47 (1979).
- [239] K. Maeda and S. Takeuchi, *A simple computer modelling of metallic amorphous structure*, J. Phys. F : Met. Phys. **8**, L283 (1978).
- [240] A.S. Argon and H.Y. Kuo, *Plastic flow in a disordered bubble raft (an analog of a metallic glass)*, Mater. Sci. Eng. **39**, 101 (1979).
- [241] V.V. Bulatov and A.S. Argon, *A stochastic model for continuum elasto-plastic behavior : I. Numerical approach and strain localization*, Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. **2**, 167 (1994); V.V. Bulatov and A.S. Argon, *A stochastic model for continuum elasto-plastic behavior : II. A study of the glass transition and structural relaxation*, *ibid.* **2**, 185 (1994); V.V. Bulatov and A.S. Argon, *A stochastic model for continuum elasto-plastic behavior : III. Plasticity in ordered versus disordered solids*, *ibid.* **2**, 203 (1994).
- [242] J.-C. Barret, D. Vandembroucq, and S. Roux, *Extremal Model for Amorphous Media Plasticity*, Phys. Rev. Lett. **89**, 195506 (2002).
- [243] J.S. Langer, *Microstructural shear localization in plastic deformation of amorphous solids*, Phys. Rev. E **64**, 011504 (2001).
- [244] F. Varnik, L. Bocquet, J.-L. Barrat, and L. Berthier, *Shear localization in a model glass*, Phys. Rev. Lett. **90**, 095702 (2003).

- [245] F. Varnik, L. Bocquet, and J.-L. Barrat, *A study of the static yield stress in a binary Lennard-Jones glass*, J. Chem. Phys. **120**, 2788 (2004).
- [246] G. Picard, A. Adjari, F. Lequeux, and L. Bocquet, *Elastic consequences of a single plastic event : a step towards the microscopic modelling of flowing complex media*, Eur. Phys. J. E **15**, 371 (2004).
- [247] G. Picard, A. Adjari, F. Lequeux, and L. Bocquet, *Slow flows of yield stress fluids : complex spatio-temporal behaviour within a simple elasto-plastic model*, cond-mat/0409452 (2004).
- [248] F. Da Cruz, F. Chevoir, D. Bonn, P. Coussot *Viscosity bifurcation in granular materials, foams and emulsions*, Phys. Rev. E **66**, 051305 (2002).
- [249] W. Losert, L. Bocquet, T.C. Lubensky, and J.P. Gollub, *Particle dynamics in sheared granular matter*, Phys. Rev. Lett. **85**, 1428 (2000).
- [250] J. Lauridsen, G. Chanan, M. Dennin, *Velocity profiles in slowly sheared bubble rafts*, cond-mat/0311611 (2003).
- [251] E. Cappelaere, J.F. Berret, J.P. Decruppe, R. Cressely, and P. Lindner, *Rheology, birefringence, and small-angle neutron scattering in a charged micellar system : Evidence of a shear-induced phase transition*, Phys. Rev. E **56**, 1869 (1997).
- [252] J.-B. Salmon, A. Colin, and S. Manneville, *Velocity profiles in shear-banding wormlike micelles*, Phys. Rev. Lett. **90**, 228303 (2003).
- [253] N.P. Bailey, J. Schiøtz, and K.W. Jacobsen, *Microscopic Calculation of Flow Stress in Cu – Mg Metallic Glass*, cond-mat/0406308 (2004).
- [254] J. Rottler and M.O. Robbins, *Yield conditions for deformation of amorphous polymer glasses*, Phys. Rev. E **64**, 051801 (2001).
- [255] J. Rottler and M.O. Robbins, *Shear yielding of amorphous glassy solids : Effect of temperature and strain rate*, Phys. Rev. E **68**, 011507 (2003).
- [256] R. Hohler, S. Cohen-Addad, and H. Hoballah, *Periodic Nonlinear Bubble Motion in Aqueous Foam under Oscillating Shear Strain*, Phys. Rev. Lett. **79**, 1154 (1997).
- [257] C.C. Hays, C.P. Kim, and W.L. Johnson, *Microstructure controlled shear band pattern formation and enhanced plasticity of bulk metallic glasses containing in situ formed ductile phase dendrite dispersions*, Phys. Rev. Lett. **84**, 2901 (2000).
- [258] M.L. Falk, *Molecular-dynamics study of ductile and brittle fracture in model noncrystalline solids*, Phys. Rev. B **60**, 7062 (1999).
- [259] S. Bec, J.-L. Loubet, and L. Vovelle, J. Adhes. Sci. Technol. **7**, 131 (1993).
- [260] K. Ohsawa, E. Kuramoto, and T. Suzuki, *Computer simulations of Peierls stress by using lattice statics Green's function*, Mater. Sci. Eng. A **A234-236**, 302 (1997).
- [261] W. Maysenhölder, *Two subroutines for calculating lattice sums and the distortion field due to point force in hexagonal systems*, Comput. Phys. Commun. **24**, 89 (1981).
- [262] K. Yoshimoto, T.S. Jain, K. Van Workum, P.F. Nealey, and J. de Pablo, *Mechanical Heterogeneities in Model Polymer Glasses at Small Length Scales*, Phys. Rev. Lett. **93**, 175501 (2004).

Publications

Continuum limit of amorphous elastic bodies : A finite-size study of low-frequency harmonic vibrations

Physical Review B **66**, 174205 (2002)

Continuum limit of amorphous elastic bodies: A finite-size study of low-frequency harmonic vibrations

A. Tanguy,* J. P. Wittmer, F. Leonforte, and J.-L. Barrat

Département de Physique des Matériaux, Université Claude Bernard & CNRS, 69622 Villeurbanne Cedex, France

(Received 11 April 2002; revised manuscript received 27 June 2002; published 27 November 2002)

The approach of the elastic continuum limit in small amorphous bodies formed by weakly polydisperse Lennard-Jones beads is investigated in a systematic finite-size study. We show that classical continuum elasticity breaks down when the wavelength of the solicitation is smaller than a characteristic length of approximately 30 molecular sizes. Due to this surprisingly large effect ensembles containing up to $N=40\,000$ particles have been required in two dimensions to yield a convincing match with the classical continuum predictions for the eigenfrequency spectrum of disk-shaped aggregates and periodic bulk systems. The existence of an effective length scale ξ is confirmed by the analysis of the (non-Gaussian) noisy part of the low frequency vibrational eigenmodes. Moreover, we relate it to the *nonaffine* part of the displacement fields under imposed elongation and shear. Similar correlations (vortices) are indeed observed on distances up to $\xi \approx 30$ particle sizes.

DOI: 10.1103/PhysRevB.66.174205

PACS number(s): 61.46.+w, 72.80.Ng, 65.60.+a

I. INTRODUCTION

Determining the vibration frequencies and the associated displacement fields of solid bodies with various shapes is a well studied area of continuum mechanics¹⁻³ with applications in fields as different as planetary science and nuclear physics. The increasing development of materials containing nanometric size structures leads one to question the limits of applicability of classical continuum elasticity theory, which is in principle valid only on length scales much larger than the interatomic distances.^{3,4} This question is relevant from an experimental viewpoint, since mechanical properties are inferred from spectroscopic measurements systematically interpreted within the framework of continuum elasticity.⁵⁻⁸ As increasingly smaller length scales are now investigated,⁸ direct verification of this assumption is highly warranted.

For macroscopic systems, on the other side, it is well known that the vibrational density of states in amorphous glassy materials deviates from the classical spectrum at the so called “Boson peak” frequency which is in the Terahertz range.⁹⁻¹² The nature of the “Boson peak” is highly controversial.^{14,15} However, this experimental fact suggests that continuum theory is inappropriate at small length scales where the disorder of the amorphous system may become relevant.¹³ Obviously, one may ask if there is a finite length scale below which the classical mechanical approach becomes inappropriate, and what the microscopic features are which determine it.^{4,14-16} Elaborating further the brief presentation given in Ref. 13, we show by means of a simple generic simulation model that, indeed, a relatively large characteristic length exists, and, second, that it involves collective particle rearrangements.

The above questions are more generally related to the propagation of waves in disordered materials,¹⁷ and concern foam²⁵ and emulsions²⁴ as well as granular materials,^{18-20,26} when they are submitted to small amplitude vibrations. As for these systems of current interest, the existence of an elastic limit is still a matter of debate,²² we believe that the detailed characterization of strongly heterogeneous elastic

benchmark systems with a well defined continuum limit approach is crucial.

In this paper, we investigate the existence of a continuum limit in the vibrational modes of two-dimensional amorphous nanometric Lennard-Jones materials. The objects we consider are either disk-shaped clusters of diameter $2R$, as the one shown on the left-hand side of Fig. 1, or bulk-like systems without surfaces contained in a square of side L with periodic boundary conditions [Fig. 1(b)]. Technically, the systems are formed by carefully quenching a slightly polydisperse liquid of spherical particles interacting via simple Lennard-Jones (LJ) pair potentials into the nearest energy minimum. Due to the polydispersity the resulting structures are isotropic and *amorphous*, i.e., exhibit no long range crystalline order. The force network (Fig. 1) appears to be strongly varying with weak and tensile zones (red) embedded within a rigid repulsive skeleton (black). These “force chains” are very similar to those found in cohesionless granular media without attractive forces.²¹ This feature may be added to the list of similarities which have been noticed between granular and amorphous (glassy) materials.²²⁻²⁴ As the force network is strongly inhomogeneous, the relevance of the quenched stresses is a natural question.⁴

We investigate the vibrational modes of these objects using atomic level simulations. All particle coordinates and interparticle forces are exactly known here, and it is possible to calculate the vibration frequencies around an equilibrium position, by exact diagonalization of the so-called dynamical matrix²⁷ expressible in terms of the first and second derivatives of the interparticle interaction potentials. We have carried out a systematic comparison of these eigenfrequencies $\omega(p)$ (p being an index increasing with frequency) obtained numerically with those predicted by continuum elasticity for two-dimensional objects of increasingly large sizes.¹ We concentrate on the lowest end of the vibrational spectrum, since this is the part that corresponds to the largest wavelengths for the vibrations, and should reach first the continuum limit. These frequencies are also those which are

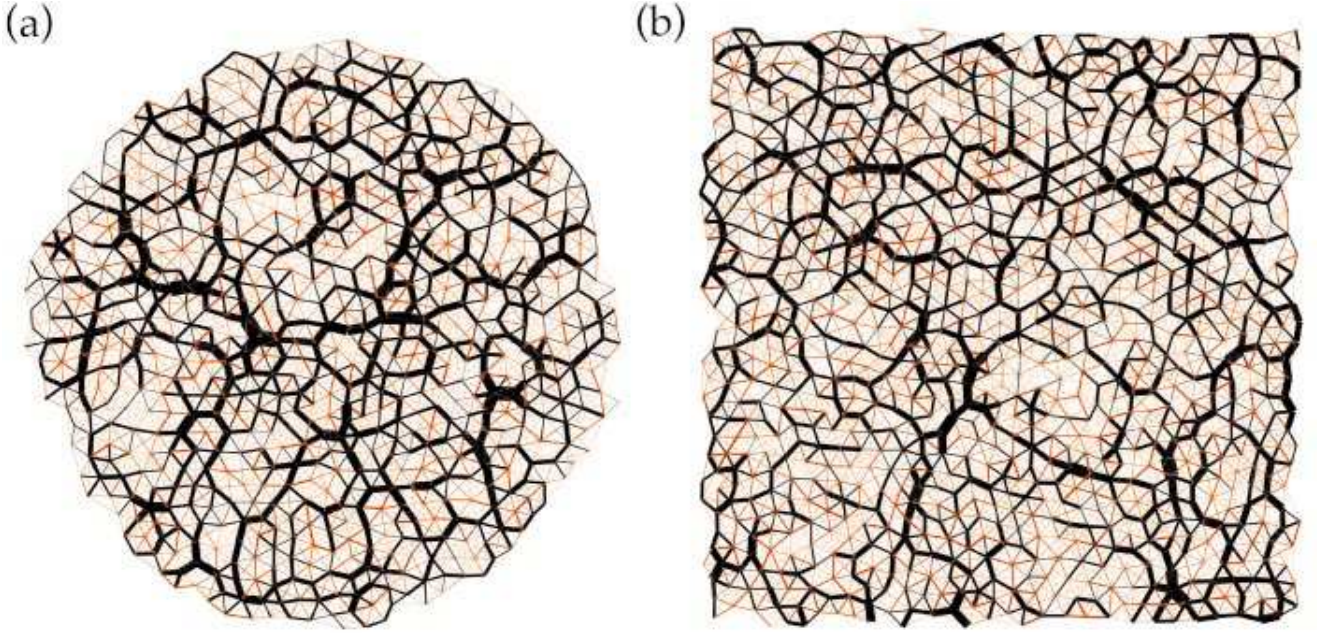


FIG. 1. (Color) Representation of the network of quenched stresses in two small quenched Lennard-Jones particle systems in two dimensions: (a) a disk-shaped aggregate of diameter $2R \approx 32a$ containing $N = 732$ particles (protocol I) on the left and (b) a periodic bulk system with $L = 32.9a$ and $N = 1000$ (protocol III) on the right-hand side. The line scale is proportional to the tension transmitted along the links between beads. The black lines indicate repulsive forces (negative tensions), while the red links represent tensile forces between the vertices. Both shown networks are very similar despite different symmetries and quench protocols. They are strongly inhomogeneous and resemble the pattern seen in granular materials. Zones of weak attractive links appear to be embedded within the strong skeleton of repulsive forces.

probed in low frequency Raman scattering experiments,⁸ in order to determine the typical size of nanoparticles.

The key result of this paper is to show the existence of a characteristic wavelength (thus a characteristic size) beyond which the classical continuum limit is valid, but below which it is erroneous. Moreover, we show the existence of rotational structures (vortices) of similar sizes, when the system is submitted to simple mechanical sollicitations (traction and shear). The size of these vortices is relatively large (≈ 30 average interatomic distances). We discuss the relation between the sizes of the vortices and the limit of applicability of the classical continuum theory by computing the elastic moduli, by studying the symmetry of the nanoscale stress tensor, and by identifying the low frequency vibrational eigenmodes.

Our paper is arranged as follows: In Sec. II we summarize some basic relations and results of classical continuum theory for two-dimensional elastic bodies. Simulation techniques, sample parameters, and preparation protocols of our model amorphous systems are explained in Sec. III and simple system properties are discussed. In Sec. IV we analyze histograms and spatial correlations of the quenched forces and of the stiffness of the bonds. A weak enhancement of the rigid skeleton is demonstrated for small systems. The next two sections contain the key results of this paper. In Sec. V we discuss the mechanical properties of a periodic bulk system under elongation and shear, we compute the elastic moduli and we characterize the nonaffine displacement field generated. The eigenvalues and eigenvectors and

their departures from the continuum prediction are analyzed in Sec. VI. We conclude with a summary of our results in Sec. VII.

II. THEORY

A. Continuum description of an isotropic elastic body in 2D

The so-called *classical* continuum theory of elasticity²⁸ is a theory that proposes to describe an elastic solid at a macroscopic level. Its main assumption (by opposition to *non-classical* continuum theories like Cosserat elasticity or others) is that the system can be entirely described by a unique vector field: the displacement field $\underline{u}(\underline{r})$, describing the displacement of a volume element from its equilibrium position \underline{r} . In systems at zero temperature, energy and free energy are identical. The Landau expansion² of the energy δE per unit volume is expressed in terms of \underline{u} and its first derivatives. Due to translational and rotational invariance²⁸ of δE , it depends only up to second order on the symmetric part of $\mathbf{grad} \underline{u}$, the (linearized) strain tensor $\epsilon_{\alpha\beta} \equiv 1/2 (\partial u_\alpha / \partial x_\beta + \partial u_\beta / \partial x_\alpha)$ with $x_1 = x$ and $x_2 = y$ for the coordinates. Moreover in linear elasticity (that is in the lowest order in the Landau expansion), for isotropic and homogeneous systems only two Landau parameters are required, thus in the absence of any external field,

$$\delta E = \frac{\lambda}{2} (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy})^2 + \mu (\epsilon_{xx}^2 + \epsilon_{yy}^2 + 2\epsilon_{xy}^2), \quad (1)$$

where we have defined the two phenomenological Lamé coefficients λ and μ . μ is the so-called shear modulus, and λ is related to the compressibility $K = \lambda + \mu$. The stress tensor can be defined as the conjugate variable of the strain tensor,

$$\sigma_{\alpha\beta} \equiv \partial \delta E / \partial \epsilon_{\alpha\beta}. \quad (2)$$

In this definition $\sigma_{\alpha\beta}$ is obviously a symmetric tensor. We will see later that a *microscopically* constructed stress tensor can, however, violate this symmetry condition at small length scales (Sec. V). Using Eq. (2), we obtain the Hooke's relations that are used in Sec. V to measure directly the Lamé coefficients from the forces generated in a macroscopic periodic box under external strain.

As it is well known,^{1,2} the equations of motion $\rho \partial \sigma_{\alpha\beta} / \partial x_\alpha = \ddot{u}_\alpha$ together with the constitute Hooke's relations correspond to wave equations with boundary conditions depending on the problem of interest: for the periodic box problem the solutions must have the same periodicity, and the freely floating disk-shaped aggregate requires vanishing lateral and radial stresses on its surface. The velocities of transverse and longitudinal waves which solve these wave equations are given in terms of the Lamé coefficients, i.e., one has $c_T^2 = \mu / \rho$, and $c_L^2 = (\lambda + 2\mu) / \rho$ where ρ is the particle density.¹ We are reminded that $c_L > c_T$ and that transverse modes thus correspond generally to smaller eigenfrequencies.

The solutions for the periodic box case are of course the plane waves with a wave vector quantified by the boundary conditions, $(k_x, k_y) = (2\pi/L)(n, m)$, with wavelength²⁹

$$\lambda(p) = \lambda(n, m) = \frac{2\pi}{\|\underline{k}\|} = \frac{L}{(n^2 + m^2)^{1/2}} \quad (3)$$

and with dimensionless frequency

$$\Omega_{T,L}^2(p) \equiv \left(\frac{\omega(p)L}{2\pi c_{T,L}} \right)^2 = n^2 + m^2, \quad (4)$$

with two quantum numbers $n, m = 0, 1, \dots$. The running index p increases with frequency. In the continuous case, the dispersion relation is linear, and the frequency is straightforward. Hence, eigenfrequencies are characterized by a pair of different integers. They are eightfold degenerated if $n \neq m \neq 0$ and fourfold in all other cases. The associated plane waves travel in two opposite and orthogonal directions.

The situation for disk-shaped objects is somewhat more complex,¹ with again two quantum numbers n and k characterizing the eigenmodes. The quantum number k is associated with the angular dependency of the displacement field (and is due to the 2π periodicity), and the number n to its radial dependency. The eigenfrequencies are obtained by solving the nonlinear dispersion relation. They are of the form,

$$\Omega_{T,L}^2(p) \equiv \left(\frac{\omega(p)2R}{2\pi c_{T,L}} \right)^2 = f_{nk}(\nu), \quad (5)$$

where $\nu = \lambda / (\lambda + 2\mu)$ is the Poisson ratio.³⁰ The eigenvectors are related to Bessel functions¹ which may be approxi-

mated locally by plane waves if $\lambda(p) \ll R$. Vibrational modes of disks are either non degenerate (for axially symmetric modes) or have twofold degeneracy (for all other modes). Indeed, for $k > 0$, for every solution whose amplitude is $\propto e^{ik\theta}$, one finds a second solution, orthogonal to the first one, with amplitude $\propto e^{ik(\theta + \Delta\theta)}$, where $\Delta\theta = \pi/2k$. Every additional solution with the same k is a linear combination of these two vectors. For axially symmetric modes ($k=0$), the above argument does not apply; any additional solution found by turning the coordinate system is identical to the first one.

We finally stress the obvious: degenerate eigenvalues are inherent to the continuum treatment of highly symmetric systems. The failure to observe them indicates either the lifting of the relevant symmetry or the breakdown of continuum theory.

B. Pair potential systems with central forces

In a simulation one has the advantage to know all the individual contributions to the total energy. The situation is particularly simple if one has to deal with interparticle pair potentials $U(r_{ij})$ (r_{ij} being the interparticle distance) such as the LJ potential we use, and if we stay at zero temperature. In this case, the difference of the total potential energy,

$$E_p = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N U(r_{ij}) \quad (6)$$

due to a displacement field \underline{u} can be written to second order as a Hessian form $\delta E_p = \frac{1}{2} \underline{u}^t \cdot \underline{\underline{M}} \cdot \underline{u}$ in terms of the $(2N) \times (2N)$ dynamical matrix $\underline{\underline{M}}$ whose elements are given for $i \neq j$ by

$$-r_{ij}^2 M_{i\alpha, j\beta} = r_{ij} t_{ij} (\delta_{\alpha\beta} - n_\alpha n_\beta) + r_{ij}^2 c_{ij} n_\alpha n_\beta, \quad (7)$$

$$M_{i\alpha, i\beta} = -\sum_j M_{i\alpha, j\beta}, \quad (8)$$

\underline{n} being the unit vector of the bond (for simplicity, we do not indicate the dependence of \underline{n} on the particle indices i and j), $t_{ij} \equiv \partial U(r_{ij}) / \partial r_{ij}$ the tension and $c_{ij} \equiv \partial^2 U(r_{ij}) / \partial r_{ij}^2$ the stiffness of the bond between two interacting beads i and j . The first one is related to the stresses "quenched" in the bulk, but as we will see later it is in general small in comparison with the second one. As in the present study the mass m of each monomer is set equal to unity (even though the particle diameters are polydisperse) the Euler-Lagrange equation $\underline{\underline{M}} \cdot \underline{u} + m \ddot{\underline{u}} = 0$ is solved directly by diagonalization of the dynamical matrix which yields the eigenfrequencies as eigenvalues and the corresponding displacement fields as eigenvectors.

A central aspect of this work concerns the possible role of the nonaffine displacement field which is neglected at macroscopic level. In order to compare this assumption with our results, it is useful to estimate the elastic moduli with an hypothetical affine displacement field. Assuming *constant* deformations under elongation and shear, one may use the dynamical matrix expression of the free energy to calculate

TABLE I. Some properties characterizing disk-shaped clusters generated by a slow aggregation following protocol I with MD steps at $T=0.1, 0.05, 0.01, 0.005$, and 0.001 . We have indicated the particle size N , the number of configurations in the ensemble M , the radius R_i of the initial sphere, the mean radius R of the final globule, the mean density ρ , the excentricity e obtained from the inertia tensor of the cluster, the interaction energy per particle E , the Lamé coefficients λ_a , and μ_a obtained using Eq. (9) and the mean spring constant $\langle r_{ij}^2 c_{ij} \rangle$. The mean tension $\langle r_{ij} t_{ij} \rangle$ and, hence, the pressure are too tiny to be measured accurately.

N	M	R_i/a	R/a	ρ	e	E	λ_a	μ_a	$\langle r_{ij}^2 c_{ij} \rangle$
8192	5	54	53.5	0.912	0.25	-2.81	24.8	24.9	31.9
10 000	6	60	59.1	0.912	0.21	-2.81	24.8	24.9	31.9
16 384	4	85	76.9	0.882	0.16	-2.80	23.9	24.1	32.0
32 768	1	120	109.9	0.864	0.11	-2.80	23.5	23.1	32.0

the Lamé coefficients. Comparing³¹ the Landau expression Eq. (1) and the microscopic energy information in Eq. (6) yields

$$\lambda_a = \frac{1}{A} \sum_{ij} [r_{ij} t_{ij} n_x^2 n_y^2 + r_{ij}^2 c_{ij} ((n_x^4 + n_y^4)/2 - 2n_x^2 n_y^2)], \quad (9)$$

$$\mu_a = \frac{1}{A} \sum_{ij} r_{ij}^2 c_{ij} n_x^2 n_y^2,$$

with A being the total surface. The sums run over all pairs of particles. As an *affine* displacement field is assumed to be valid down to atomic distances the coefficients have been assigned an index a to distinguish them from the true macroscopic Lamé coefficients that will be calculated later. Note that this is a crude approximation³² that is widely used but can give strong errors on the estimate elastic moduli, as already mentioned in Ref. 4. We will test the affinity assumption in Sec. V and estimate the length below which the affine approximation becomes problematic.

III. SAMPLE PREPARATION AND CHARACTERIZATION

Systems with two different boundary conditions (disks and periodic bulk systems) and three quench protocols have been simulated. In this section we discuss some technical points concerning the simulation methods and the sample preparation protocols and parameters. The details of the protocols and some properties of the final configurations are summarized in the Tables I, II, and III.

In the present study we use a shifted LJ potential³⁴ for polydisperse particles. Natural LJ units are used, i.e., we set the energy parameter $\epsilon \equiv 1$, the particle mass $m \equiv 1$, and the mean diameter $a = \langle a_i \rangle = 1$. Note that while the particle mass is strictly monodisperse the particle diameters a_i are homogeneously distributed between 0.8 and 1.2, corresponding to a polydispersity index $\delta a/a \approx 0.12$ which is sufficient to prevent large scale crystalline order. We did not attempt to make the particles even more polydisperse fearing demixing or systematic radial variation of particle sizes in the case of disk-shaped aggregates.

TABLE II. Some properties characterizing disk-shaped clusters generated with the fast quench protocol II which takes advantage of already quenched periodic bulk systems (protocol III). As in the first table we indicate the radius R_i of the initial disk, the number of configurations in the ensemble M , the (mean) particle number, the mean density ρ , the excentricity e , the interaction energy per particle E , the Lamé coefficients λ_a , and μ_a and the mean spring constant $\langle r_{ij}^2 c_{ij} \rangle$. The final cluster radius is not given as it is essentially identical to R_i . Note that in the second protocol the particle number N fluctuates (very weakly) around its mean value $\langle N \rangle$ while it is a constant operational parameter in the first protocol. The excentricity is much smaller here than in the first more realistic protocol. The information contained in the last four columns is very similar to the one in the corresponding columns of Table I and Table III despite the fact that different quench protocols have been used.

R_i/a	M	$\langle N \rangle$	ρ	e	E	λ_a	μ_a	$\langle r_{ij}^2 c_{ij} \rangle$
52	5	7848	0.917	0.08	-2.81	24.9	24.9	31.9
60	8	10 448	0.919	0.05	-2.81	25.0	25.1	31.9
85	8	20 968	0.917	0.06	-2.82	25.1	25.0	31.8
120	4	37 030	0.910	0.04	-2.84	25.9	25.9	32.9

The quench generally starts with molecular dynamics (MD) at some fixed temperature using a simple velocity rescaling thermostat.^{34,35} The temperature remains constant over a fixed time interval of 1000 unit time for each temperature step (see the caption of the tables for more details). This was sufficient to relax systems into a steady-state (obviously, not necessarily the equilibrium) as monitored by pressure and system energy. Unfortunately, no more detailed characterization of the aging as a function of the quench rate has been recorded. Following the initial MD sequence we quench the systems further down using an overdamped (OD) algorithm. Finally, the conjugate gradient method (CG) (Refs. 35 and 36) was iterated until the configurations reach their local energy minima.

An example for a disk-shaped aggregate has already been presented in Fig. 1(a). Two different protocols have been employed to generate such disks:

Protocol I: The starting point of the first protocol is a not too dense LJ liquid droplet of radius R_i and $\rho_i \approx 0.9$ and temperature $T_i = 0.1$. The initial radius R_i is chosen such that the final mean radius R becomes not too different. We cool the systems with MD steps at decreasingly small T . As described above, we finally quench each system into its local minimum using a sequence of OD and CG steps. See Table I for details.

Protocol II: In the second case spherical disks of radius R_i were cut out of amorphous periodic systems already prepared at $T=0$ (see Protocol III) and $\rho=0.925$ and the disks are quenched as before with OD and CG. No finite temperature MD step was included here. See Table II for details. The second protocol is much faster than the first one which might, however, mimic better the actually occurring aggregation process in real systems.

The radius $R = \sqrt{2(I_1 + I_2)}/N$ of quenched cluster is obtained from the eigenvalues $I_1 > I_2$ of the inertia tensor of the cluster. The mean density $\rho = \langle N/\pi R^2 \rangle$ obtained accordingly

TABLE III. Some properties characterizing periodic bulk systems generated following protocol III with MD steps at $T=1.0, 0.5, 0.1, 0.05, 0.01, 0.005$, and 0.001 . In addition to properties also recorded in the previous tables we have included here the Lamé factors λ and μ obtained from a macroscopic deformation and the mean tension $\langle r_{ij}t_{ij} \rangle$. Note that $\langle r_{ij}^2 c_{ij} \rangle \gg \langle r_{ij}t_{ij} \rangle$.

N	L/a	ρ	M	E	P	λ	μ	λ_a	μ_a	$\langle r_{ij}t_{ij} \rangle$	$\langle r_{ij}^2 c_{ij} \rangle$
5000	73.5	0.925	20	-2.84	0.29	39.6	11.3	26.2	26.5	-0.09	33.1
10 000	110	0.826	1	-2.78	-0.63	14.5	7.5	18.4	18.4	0.22	28.2
10 000	109	0.841	1	-2.81	-0.61	20.4	8.3	20.0	19.5	0.21	28.3
10 000	108	0.857	1	-2.81	-0.67	21.2	7.8	20.1	19.7	0.23	28.0
10 000	107	0.873	1	-2.81	-1.06	23.1	8.0	18.9	17.9	0.36	25.8
10 000	106	0.890	1	-2.82	-1.13	25.3	8.9	18.0	17.4	0.38	25.4
10 000	105	0.907	1	-2.84	-0.48	31.0	11.0	22.4	22.5	0.16	29.2
10 000	104	0.925	20	-2.84	0.25	39.5	11.7	26.2	26.4	-0.19	32.9
10 000	103	0.943	1	-2.83	1.24	47.4	13.3	31.3	31.4	-0.38	37.8
10 000	102	0.961	1	-2.78	2.71	59.5	14.9	37.7	39.3	-0.77	44.0
10 000	101	0.980	1	-2.72	4.25	69.7	18.8	44.7	46.6	-1.15	50.1
10 000	100	1.000	1	-2.62	5.96	84.0	19.0	51.9	54.8	-1.55	56.4
20 000	147.1	0.925	3	-2.84	0.35	40.4	12.0	26.8	27.0	-0.11	33.4
40 000	208	0.925	2	-2.84	0.33	-	-	26.7	27.1	-0.11	33.3

is a weakly decreasing function of the particle number. This is expected and in qualitative agreement with the decreasing Laplace pressure $P \propto 1/R$. Note that the pressure is very small for all the disks (Protocol I and II alike) and is not indicated. We have also tried to characterize the shape of the disks and have indicated the eccentricity $e = \sqrt{1 - I_2/I_1}$. As can be seen, small aggregates are strongly elliptic, but the effect is much stronger for the first slow aggregation protocol. This is probably due to capillary waves formed at $T = 0.1$ which are subsequently frozen in. Obviously, ellipticity is one possible cause for lifting of the eigenfrequency degeneracy. This effect should, however, become small for larger clusters where e vanishes (Tables I and II). Moreover, we will see later that the mechanical properties of our aggregates do not depend significantly on the quench protocol.

Periodic bulk systems, such as the one presented in Fig. 1(b), have been prepared following a third protocol described here. We started with equilibrated liquids at $T=1$ which were then cooled down in successive temperature steps (as detailed in the caption of Table III). Systems between $L = 7a$ and $L = 208a$ and containing from $N = 50$ up to $N = 40\,000$ particles have been sampled.

For $N = 10\,000$ particles we have systematically scanned over density varying the box size from $L = 100$ to $L = 110$. This was done in order to find—for the given protocol—a working point density for which large bulk systems correspond to a near zero pressure state $P(T=0) \approx 0$, thus the mechanical properties of the bulk systems correspond to the free-floating aggregates. Note that only one configuration has been sampled for this measurement sequence. As a sideline, we draw attention to the fact that systems with $P < 0$ while mechanically stable in a periodic box are thermodynamically unstable at low temperature. If more time would be given to the systems to equilibrate as allowed by the protocol phase separation would occur. Indeed we find evidence for the formation of small holes for $\rho < 0.85$. In all other cases we find

that density is perfectly homogeneous down to a scale typical of the interatomic distance and density fluctuations are easily excluded as a microscopic candidate for explaining the slow continuum approach. Our systematic finite-size study, i.e., the variation of box sizes L , was performed at fixed density $\rho = 0.925$. In order to scale correctly the eigenfrequencies of the aggregates we have also recorded the Lamé coefficients as a function of density. We have checked that the particle energies E , Lamé factors λ_a and μ_a , mean effective spring constants $\langle r_{ij}^2 c_{ij} \rangle$ (which are included in the different tables) do not depend significantly on the different symmetries and quench protocols, for a given density. It is reassuring that all the results we obtained are robust with regard to the variation of the quench protocol even though history dependence must obviously play a role for the details. Typically, we have generated 20 configurations for each L and in terms of CPU hours this was the most demanding part of this study. The simulations have been performed on a local workstation cluster over a period of 1 year.

Interestingly, we notice in Table III that the pressure, the particle energy, and the Lamé coefficient λ increase systematically in small boxes. This is shown specifically for λ in Fig. 4(b). These finite-size effects indicate correlations on a similar length even in larger systems. We will now turn to the characterization of these correlations, by first studying the dynamical matrix, and the quenched stresses.

IV. CONTRIBUTIONS TO THE DYNAMICAL MATRIX: QUENCHED FORCES AND SPRING CONSTANTS

In this section we discuss various distributions and correlation functions associated with the quenched particle positions, forces and spring constants which contribute to the dynamical matrix [Eq. (7)]. We attempt a characterization of the frozen in disorder visualized in Fig. 1, where the snapshots reveal strong spatially correlated fluctuations. Specifi-

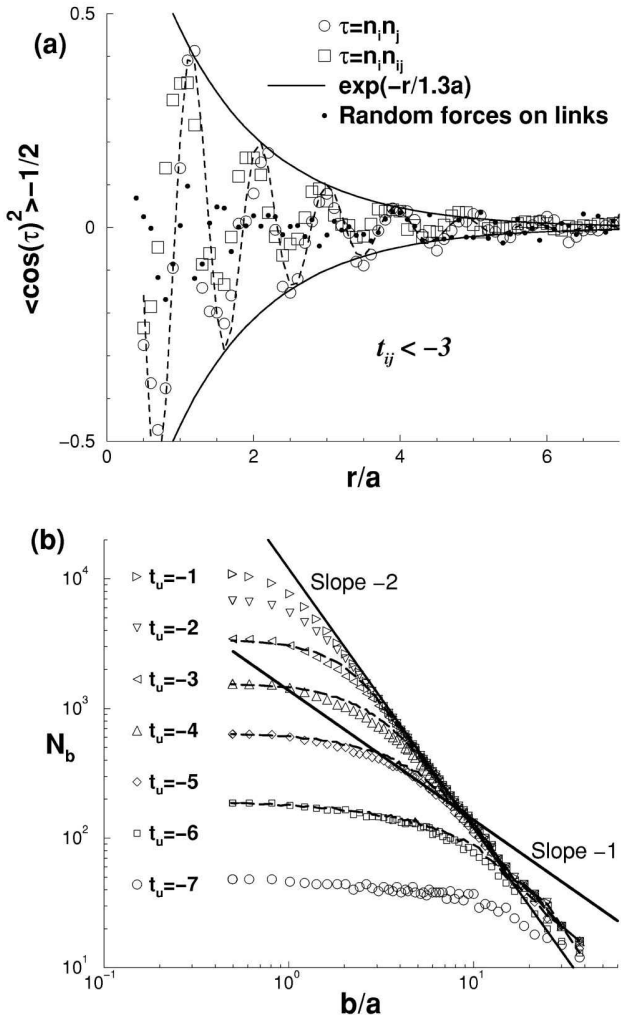


FIG. 2. Correlations of frozen in forces for large periodic systems: (a) pair correlation $\langle \cos^2(\tau) \rangle$ versus distance r . Here τ denotes either the angle between the directors \mathbf{n}_i and \mathbf{n}_j of the links i and j (symbols) or the angle between the director \mathbf{n}_i of link i and the direction \mathbf{n}_{ij} between the links i and j (lines). The decay of the envelope is exponential with a length scale of the order of the mean bead size, hence, this does not introduce a new length scale. The dots correspond to an artificial force network obtained by shuffling randomly the tensions between existing links. The sinusoidal dashed line is a guide for the eyes. (b) The number N_b of boxes of size b needed to cover the interactions transmitting repulsive tensions smaller than t_u . The curves do not differ much from box counting results on sets of randomly drawn links (dashed lines). Different slopes are included for comparison. The slope -1 corresponds to linear chain-like structures, the -2 slope to a compact structure in 2D.

cally, we ask if it is possible to extract a characteristic length scale solely from the distribution of weak and rigid regions which might be a candidate to explain the large crossover length scale ξ mentioned in the Introduction. We start by giving some additional information concerning the snapshots, turn then to the histograms and discuss finally the fractal structure of the quenched forces.

A timely justification for discussing quenched forces lies

in the current interest of their role in granular materials, foams, and glassy colloidal systems.^{4,21–26} It has been suggested by Alexander⁴ and others that the quenched forces might contribute to the unusual mechanical and rheological properties in these systems. However, to put this immediately into perspective, quenched forces are unlikely candidates to rationalize alone the slow continuum approach discussed in Sec. VI, basically, since their *average* contribution to the dynamical matrix is weak: $\langle r_{ij}^2 c_{ij} \rangle \gg \langle r_{ij} t_{ij} \rangle$. This inequality is revealed in Table III. Note that, due to this result, the possible contribution of a linear term in the macroscopic expression (1) for δE is not relevant to explain our results. We come back to this in Sec. VI where we discuss the contribution of the quenched forces to the eigenmodes.

The second and more important point we want to make here is that both first (quenched stresses) and second (stiffnesses of the bonds) derivatives of the given potential are expressions of the same disorder generated by the complex cooling procedure; it is the final positional disorder which matters, not the individual contributions to the dynamical matrix. If the width of the lines between the particle positions shown in the snapshots (Fig. 1) has been chosen proportional to the interaction force rather than the spring constant this was done mainly for *artistic* reasons. Resembling snapshots can be obtained, using as a scale for the line width either the spring constants or the trace $m_{ij} = M_{ix,jx} + M_{iy,jy}$ of the dynamical submatrices. Such pictures are direct visualizations of the dynamical matrix.

The snapshots in Fig. 1 reveal that the structure of the force network is very inhomogeneous, but isotropic on larger scale. They show also evidently that the quenched disorder is not much affected by the different symmetries (circle or square) and quench protocols. This corroborates the robustness of the system properties with regard to the chosen protocol mentioned in the previous section. This is also supported by the different histograms regrouped in Fig. 3.

Systems of the three protocols are included in first of both graphs Fig. 3(a) where we discuss the distribution of distances of interacting particles (inset) r_{ij}/r_0 and of the tensile forces t_{ij} (main figure) for relatively large systems containing $N = 10\,000$ particles. Comparison shows that there is essentially no dependence on quench protocol. Note that this is only a technical point and will make life easier when we analyze the eigenvalue spectrum of disk-shaped aggregates. The peak at $r_{ij} = r_0$ in the inset corresponds to the peak for $t_{ij} = 0$ in the main figure of Fig. 3(a). Hence, most of the interactions have achieved to minimize their energy although this is not required for global mechanical stability. The distribution of the repulsive forces (negative tensions) is Gaussian. Incidentally, this is quite different from the recently reported exponential force distributions in granular matter.^{21,23} Interestingly however, the tail of the force distribution becomes more and more exponential upon decreasing of the system size. We do not show this here, as the same effect is presented in the second panel [Fig. 3(b)] for the trace of the dynamical submatrices. Various system sizes as indicated in the figure are given here for the third protocol at $\rho = 0.925$. This demonstrates that the tail of distribution, which corresponds to very rigid contacts, becomes enhanced due to

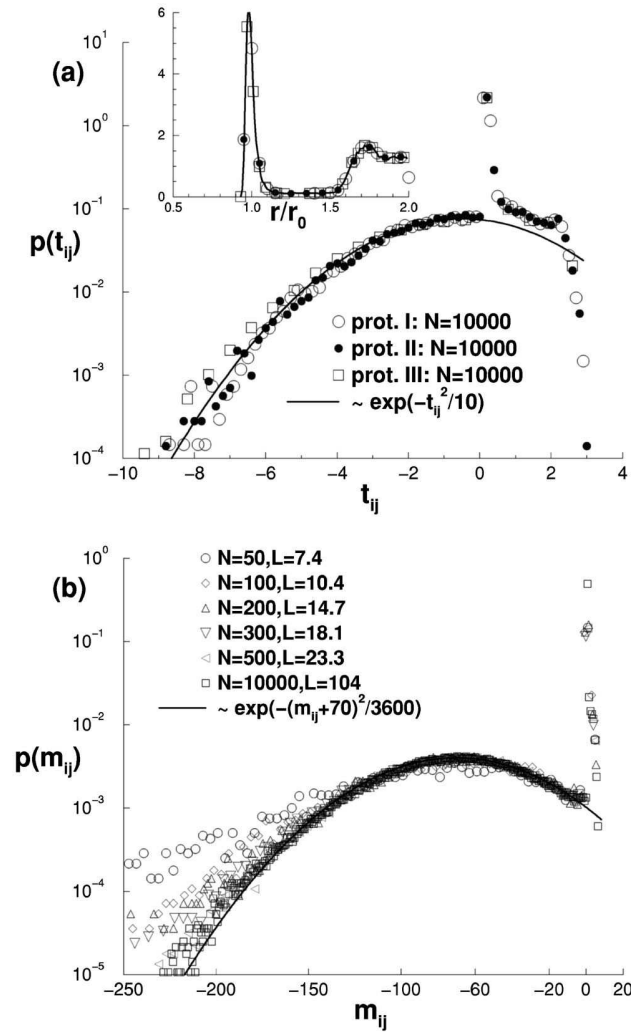


FIG. 3. Histograms of contributions to the dynamical matrix: (a) comparison of the tension t_{ij} for all three protocols at $N=10000$. Inset: Histogram of distances r_{ij}/r_0 of interacting particles. (b) Trace of matrix $m_{ij}=M_{xi,xj}+M_{yi,yj}$ for systems of various system sizes as indicated in the figure (protocol I). This demonstrates finite-size effects in the tail of the distributions of small systems with $L < 20$ corresponding to an enhancement of the skeleton of very rigid contacts.

finite-size effect for systems below $L \approx 20a$. A very similar figure could be shown for the distribution of spring constants. Note that the peak on the left-hand side of Fig. 3(b) is due to the slow variation of the spring constant for large distances and corresponds to distances seen in the shoulder on the right of the histogram in the inset.

In Fig. 2 we show two of several attempts to analyze the correlations and fractal structure of force chains (or the spring constants) in view of extracting a characteristic size. We focus on strong repulsive forces and strong positive spring constants. Only results from the first measurements are reported as both yield similar results. In a first step we obtain the network of all interactions with (negative) repulsive tensions above some threshold t_u and compute then on these sets various correlation functions. The functions

$\langle \cos^2(\tau) \rangle$ traced in Fig. 2(a) attempt to put the visual impression of linear force chains in quantitative terms. Here τ denotes either the angle between the directors n_i and n_j of the links i and j (spheres) or the angle between the director n_i of link i and the direction n_{ij} between the links i and j (squares). The difference between the two methods is small. The correlation dies out only after about six oscillations. No significant difference have been found by increasing or decreasing the threshold t_u . The decay of the envelope is exponential with a length scale of the order of the mean bead size. Hence, while rigid regions seems to be spatially correlated, this does not, apparently, introduce a new length scale. Note that the situation is similar in granular materials.²⁰

The second part of Fig. 2 shows a direct attempt to elucidate the fractal structure of the network of quenched forces by means of the standard box counting technique. Here we count the number of square boxes of linear size b needed to cover all the links between beads carrying a repulsive force smaller than t_u . For small b where every box contains only one link the differential fractal dimension is zero. In the opposite limit where the boxes are much larger than the average distance between links, the differential fractal dimension must equal the spatial dimension, i.e., $d_f=2$. The power law slope $d_f=1$ in between both limits indicates the typical distance where the contact network with $t_{ij} < t_u$ has a linear chain-like structure. For example, we find a tangent with slope $d_f=1$ at $b \approx 6a$ for $t_u = -5$. This distance is strongly increasing if we focus on more and more rigid subnetworks (decreasing t_u). Note, however, that there is no *finite* b -window with $d_f=1$ and in a strict sense there is again no characteristic length scale associated with linear structures. A simple visual inspection of Fig. 1 that would suggest a characteristic length scale of the repulsive force network much larger than the interatomic separation is apparently incorrect and possibly caused by the natural tendency of our brains to emphasize linear patterns.³⁷

As a simple benchmark for the spatial correlation of the force network, we have distributed links randomly. The box counting of these uncorrelated links gives the dashed lines. Unfortunately, these are virtually identical to the fractal dimension characterization of the force chains in the LJ systems and it is a very tiny difference (at least in this characterization) which is related to the spatial correlations. Obviously, this does not mean the forces are uniformly distributed as clearly shown by the snapshots and by the large number of oscillations in the correlation function.

In summary, we provide evidence for a strong dispersion in the dynamical matrix, i.e., in the *local* elastic properties of our systems. Although linear chain like structures exist apparently, this does *not* give rise to an additional characteristic length—defined as the screening length in an exponential decay—much larger than the mean particle distance.

V. ELONGATION AND SHEAR: ELASTIC MODULI AND NONAFFINE DISPLACEMENT FIELD

A direct way of illustrating the failure of classical elasticity at small scales is to investigate the displacement field in a large, deformed sample. If the system is uniformly strained

at large scales, e.g., by compressing or shearing a rectangular simulation box, classical elasticity implies that the strain is uniform at all scales, so that the atomic displacement field should be affine with respect to the macroscopic box deformation. If this is true Eqs. (9) should provide reliable estimates of the Lamé coefficients. Since the latter can be independently measured in a computer experiment from the generated stress differences using Hooke's Law [Eqs. (2)] this provides a direct and crucial test for the affinity assumption.

Our numerical test proceeds in three steps:

(1) Each initial configuration is given a first quick CG quench with *quadruple* precision to have a more precise estimate for the unstrained reference system. This is necessary since the stress differences we compute are very small for strains in the linear response regime and the numerical accuracy of double precision simulation runs turns out to be insufficient.

(2) Second, we perform an affine strain of order ϵ of both the box shape and the particle coordinates. We consider both an elongation in x -direction [$L_x \rightarrow L_x(1 + \epsilon), r_x \rightarrow r_x(1 + \epsilon)$] and a pure shear using Lees-Edwards boundary conditions³⁴ together with $r_x \rightarrow r_x + r_y \epsilon$. [We refer here to the principal box particle coordinates (r_x, r_y) of the periodic configurations.]

(3) Finally, we quench with CG the configurations into the local minima while maintaining the strain at the boundaries. For given boundary conditions in the linear regime the solution must be unique.

The differences of particle positions, forces and total energies computed at each step are recorded. We stress that this procedure is technically not trivial and that great care is needed to measure physically sound properties.

We have systematically varied ϵ over several orders of magnitude from $\epsilon = 10^{-3}$ down to $\epsilon = 10^{-9}$ (not shown). The induced displacement field is reversible and linear in the amplitude of the imposed initial strain for an initial strain in a window $10^{-7} \leq \epsilon \leq 10^{-4}$ which decreases (for unknown reasons) somewhat with system size. Obviously, for higher strains the linearity of Eq. (2) must eventually break down. The departure from linearity below the given strain window is due to numerical accuracy.

Using Eq. (2) for the stress tensor averaged on the whole system and the averaged strain field, we obtain the true macroscopic Lamé coefficients λ and μ . Within the given strain window the measured λ and μ coefficients are strain independent, thus confirming the linearity of the elastic response in this range. The values of μ and λ are presented in Fig. 4 where we have compared them with the affine field predictions. (Note that the Poisson ratio $\nu \approx 2/3$ is larger than $1/2$ which is permissible in a 2D.³⁰) The coefficients relying on a negligible nonaffine field [open symbols, obtained from Eq. (9)] differ by a factor as large as 2 from the true ones. Clearly, a calculation taking into account the nonaffine character of the displacements is necessary for disordered systems. It is simple to work out from the values given in the figures that, in a simple elongation, a finite energy fraction $(\lambda_a + 2\mu_a)/(\lambda + 2\mu) - 1 \approx 1/4$ of the total strain can be recovered from the nonaffine displacements. In a pure shear,

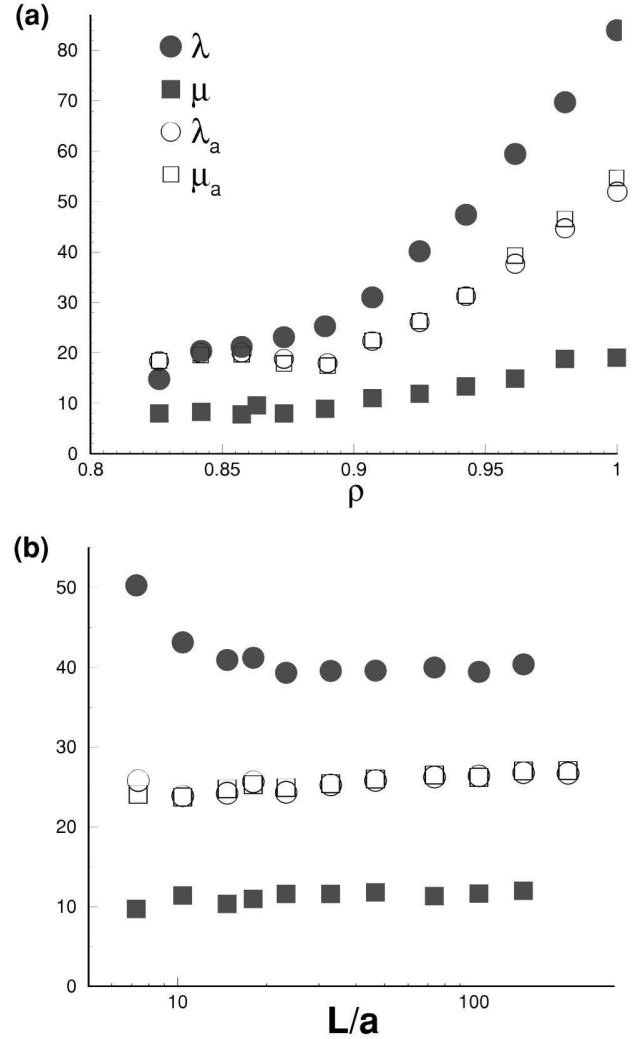


FIG. 4. Lamé coefficients λ and μ obtained for periodic bulk systems: (a) density variation for $N=10\,000$, (b) size variation for $\rho=0.925$. Full symbols correspond to the direct measurement using Hooke's law, open symbols are obtained using Eqs. (9). Naturally, all Lamé coefficients rise with density as the number and strength of pair interactions increases. Note that while μ remains more or less constant λ increases with decreasing L in a similar way as pressure and particle energy (Table III).

the energy fraction $\mu_a/\mu \approx 1/2$ is even larger; only the compressibility $K = \lambda + \mu$ remains unchanged. Hence, in quantitative terms the nonaffinity of the atomic displacements is not a negligible effect.

The nonaffine component δu of the atomic displacement field in large systems subject to an elongation in x direction is illustrated in the snapshot of Fig. 5(a). A similar snapshot holds in case of a pure shear [Fig. 5(b)]. In some regions, the displacement is much larger than expected from a purely affine transformation. (Note that even the nonaffine part of the displacement field is strictly linear in ϵ within the strain interval indicated above.) Local displacements transverse to the direction of the elongation are allowed, and organize coherently into vortices. The transversal direction thus cannot

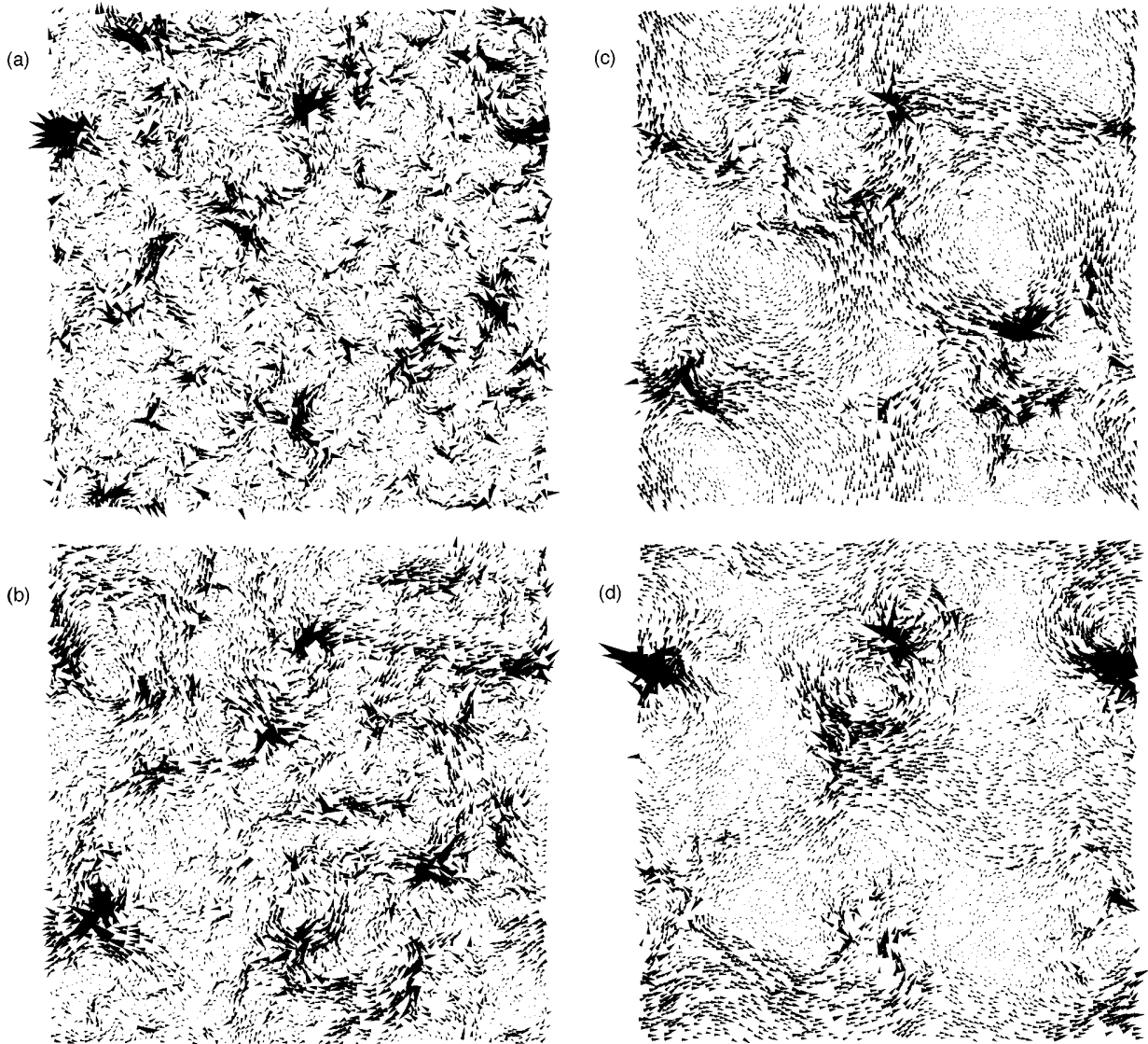


FIG. 5. Comparison of nonaffine displacement field $\delta u(r)$ with eigenvector field $\delta v_p(r)$ for periodic box of size $L=104a$ containing $N=10\,000$ particles: (a) nonaffine displacement field under elongation in x direction, (b) same for plain shear using Lees-Edwards boundary conditions (Ref. 34), (c) eigenvector field for $p=3$, and (d) eigenvector field for $p=7$. This confirms that the different noise fields are *non-Gaussian* and are highly correlated in space and with respect to each other. Detailed inspection shows vortices like in turbulent flow.

be neglected, showing that the modelling approach put forward in Ref. 18 is not realistic. The crossover length ξ mentioned in the Introduction manifests itself through *correlated deviations* from a purely affine displacement. Visual inspection tells us that the sizes of the vortices and $\xi \approx 30a$ are comparable.

The two correlation functions presented in Fig. 6 confirm this visual impression. The first one shows the correlation function $C_u(r) = \langle \delta u(r) \cdot \delta u(0) \rangle$. The striking anticorrelation for $r \ll 30a$ is in agreement with the size of the vortices seen in the displacement fields. That the displacement field is indeed correlated over a similar size is further elucidated in Fig. 6(b). Here we consider the systematic coarse-graining of the nonaffine displacement field

$$\delta \underline{u}_j \equiv \frac{1}{N_j} \sum_{i \in V_j} \delta \underline{u}(r_i) \quad (10)$$

of all N_j beads contained within the square volume element V_j of linear size b . The mean-squared average $U_x(b) \equiv \langle \delta \underline{u}_{x,j}^2 \rangle_j^{1/2}$ is plotted versus the size of the coarse-graining volume element b . We have normalized the function by its value at $b=1$. The coarse-grained field decreases very weakly for $b < 30a$ and only for much larger volume elements we find the power law slope -1 expected for uncorrelated events. As for symmetry reasons the total or mean nonaffine field vanishes we have $U_x(b \rightarrow L) \rightarrow 0$ for very large volume elements. Apart from this trivial system size

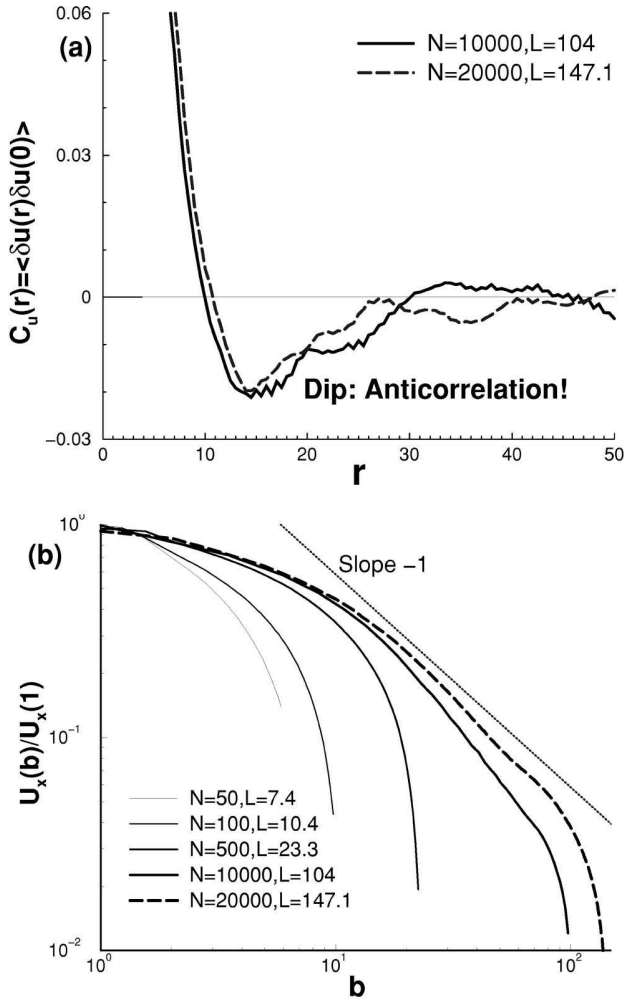


FIG. 6. Characterization of nonaffine displacement field δu -field obtained by simple elongation: (a) correlations function $C_u(r) = \langle \delta u(r) \cdot \delta u(0) \rangle$, (b) mean coarse-grained field $U_x(b)/U_x(\bar{b}=1)$ versus the size b of the coarse-graining. Both functions become system size independent for large L . The first figure on the left-hand side shows clearly an anticorrelation in agreement with the vortices seen in the snapshot in Fig. 5(a).

dependence U_x approaches a system size independent envelope for $b \ll L$, as can be clearly seen from the figure.

Barely distinguishable functions have been obtained for U_y (not depicted) which demonstrates the isotropy of the nonaffine displacement fields which may also be inferred straight from the snapshots and appropriately chosen correlations functions. Similar characterizations can be obtained from a standard Fourier transform of $\delta u(x, y)$ and from the gradient fields defined on the coarse-grained field $\delta \underline{U}_i$. These are again not presented.

In the rest of this section, we consider the local stresses generated by the applied macroscopic deformation. We show in Fig. 7 the variance $\langle (\sigma_{xy} - \sigma_{yx})^2 \rangle$ averaged on various boxes of size b . Here, the stress tensor $\sigma_{\alpha\beta}$ has been defined, as in classical mechanics, as the average force per unit length exerted in the α direction through the side perpendicular to the β direction of the volume element of size b . Note that

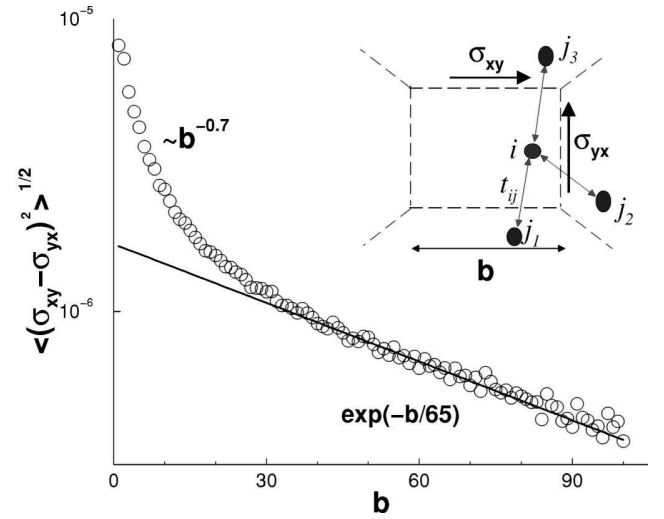


FIG. 7. Asymmetry of the stress tensor of the forces generated in simple shear (Lees-Edwards boundary conditions) for a system containing 10 000 particles. We measure the “microscopic stress” acting on a volume element as shown in the sketch on the right. In the main figure we plot the average mean-squared stress difference $\langle (\sigma_{xy} - \sigma_{yx})^2 \rangle^{1/2}$ versus the linear size b of the volume element. For small box sizes $b < 30a$ we evidence power law behavior which crosses to an exponential decay at large volume sizes.

this definition of the stress tensor, does *not* correspond strictly to the usual^{4,33} microscopic Kirkwood definition $(-\sum_j t_{ij} n_\alpha \cdot n_\beta)$ which is necessarily symmetric. Both quantities yield the same macroscopic stress tensor, but the definition *we* are using is more appropriate to illustrate deviations from macroscopic behavior at small scales. We see clearly in the Fig. 7 that for a size $b < 30a$, this stress tensor is asymmetric, and that the asymmetry decreases exponentially to zero for larger sizes. The usual, macroscopic proof^{2,3} of the symmetry of $\sigma_{\alpha\beta}$ is based on the fact that intermolecular forces are short-ranged. Hence, one expects symmetry of the microscopic stress tensor (obtained from the “macroscopic” definition) only for volume elements of size b much larger than the range of intermolecular forces. However, as very recently pointed out in Ref. 33, the *microscopic* stress tensor needs not to be symmetric. The well known *macroscopic* argument does not apply due to the local disorder and the resultant contribution to the elastic energy of the work of the fluctuating forces on the fluctuating part of u . It was shown in Ref. 33 that this last contribution vanishes only for very large systems.

We note that the length scales observed in all these plots are relatively large compared to the particle size, but are *not* in the classical sense characteristic lengths appearing in the exponential decay of a correlation function. An important consequence of the large spatial correlations is that calculations of Lamé coefficients are prone to finite-size effects for system sizes similar and below ξ . This explains qualitatively the peculiar system size dependence of the Lamé coefficients reported in Fig. 4(b).

VI. VIBRATION MODES

In this section we discuss finally the eigenvalues and eigenvectors of the different systems we have generated. For

each configuration the lowest ($p \leq 1000$) vibration eigenfrequencies and eigenvectors have been determined using the version of the Lanczos method implemented in the PARPACK numerical package.³⁸ As stressed in the Introduction we concentrate on the lowest end of the vibrational spectrum, since this is the part that corresponds to the largest wavelengths for the vibrations.

We continue and finish first the discussion of disk-shaped aggregates which started with the snapshot Fig. 1(a). This being done we focus more extensively on the simpler periodic glassy systems (Protocol III) and discuss subsequently their eigenfrequencies and eigenvectors. This allows us to pay attention to central questions of strongly disordered elastic materials without being sidetracked by additional physics at cluster boundaries (ellipticity, radial variation of material properties, etc.).

A. Eigenmodes of disk-shaped aggregates

The first nontrivial eigenvalues ($4 \leq p \leq 11$) for the two protocols for disk-shaped clusters are shown in Fig. 8(a). The first three eigenmodes have vanishing eigenfrequencies because of two translational and one rotational invariance. Aggregates of different sizes are presented as indicated in the figure. The frequencies are rescaled with the disk diameter $2R$ as suggested by dimensional considerations or continuum theory. This scaling is roughly successful for all systems included. For the smaller systems (e.g., for the example with $N=732$ given) ω do not present the degeneracies of the continuum theory. If we increase the system size steps appear and the eigenfrequencies start to regroup in pairs of two following the continuum prediction. This is well verified for the largest disk we have created containing $N=32\,768$ beads. The horizontal lines are comparisons with continuum theory with appropriate density and where the Lamé coefficients (and, hence, the sound velocities) have been taken accordingly from Table III. The comparison of the two protocols (I and II) for $N=4096$ shows that, perhaps surprisingly, the quench protocol does not matter much if only the clusters are large enough and the excentricity sufficiently weak. Note that this is definitely not true for small disks where the excentricity matters.

The next step is now to characterize the continuum approach as a function of system size. Our analysis presented in Fig. 9(a) is similar to the finite-size studies of phase transitions and critical phenomena. The rescaled eigenfrequencies for given p are plotted vs the rescaled inverse system size $\xi/2\langle R \rangle$ in such a way that the vertical axis $\Omega^2 = \langle (\omega R / \pi c)^2 \rangle$ should become independent of the cluster properties (size, density, Lamé coefficients) in the limit of large systems. ξ is the crossover length defined in the previous section. We have taken $\xi \equiv 30a$. The horizontal lines correspond to the continuum predictions for quantum numbers (n, k) as indicated. Both axes are dimensionless. For the p given in the figure only transversal modes are expected and, hence, we have used the transversal sound velocity $c = c_T(\rho)$ everywhere. For $p < 14$ all modes should be twofold degenerated and one expects even (full symbols) and odd (open symbols) modes to regroup in pairs. This is born out

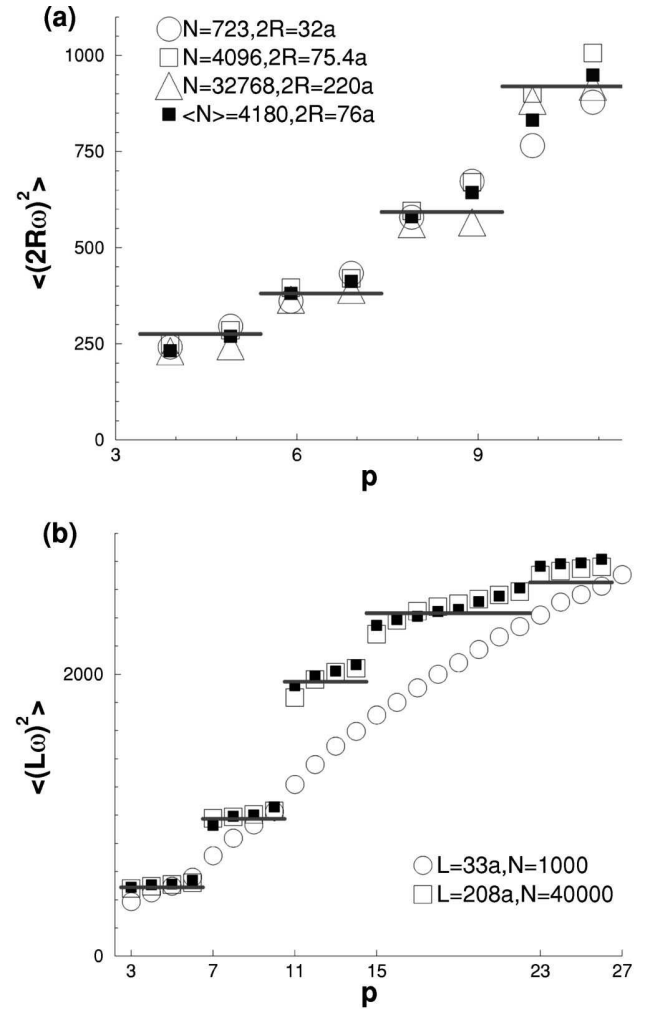


FIG. 8. Comparison of the first nontrivial eigenvalues for (a) disk-shaped clusters and (b) bulk systems confirming the predicted degeneracies for sufficiently large samples. In small systems, the degeneracy is lifted. The frequencies are rescaled with the system size (as indicated) and compared with the theoretical predictions (horizontal lines). The open symbols in (a) correspond to the slow quench (protocol I), the full symbols to a rapid quench (protocol II) showing that the results of both protocols become similar for large disks. The open and full squares in (b) correspond to two different configurations with the same parameters.

for the larger systems; for $2\langle R \rangle \gg \xi$ the lowest frequencies even match *quantitatively* the predictions. There is no adjustable parameter left for the vertical scale. The crossover at $\xi/2\langle R \rangle \approx 1$ for the smallest eigenfrequencies justifies the (somewhat arbitrary) choice of the numerical value of ξ . Interestingly, the continuum limit is approached in a *nonmonotonous* fashion and very small systems vibrate at higher frequencies. One cause for this is certainly the higher excentricity of smaller clusters. As we will see below, however, additional and more fundamental physics plays also a role.

Every data point corresponds to an average over an ensemble with identical operational parameters. The number of configurations in every ensemble have been chosen such that the (not indicated) error bar is of the order of the symbol

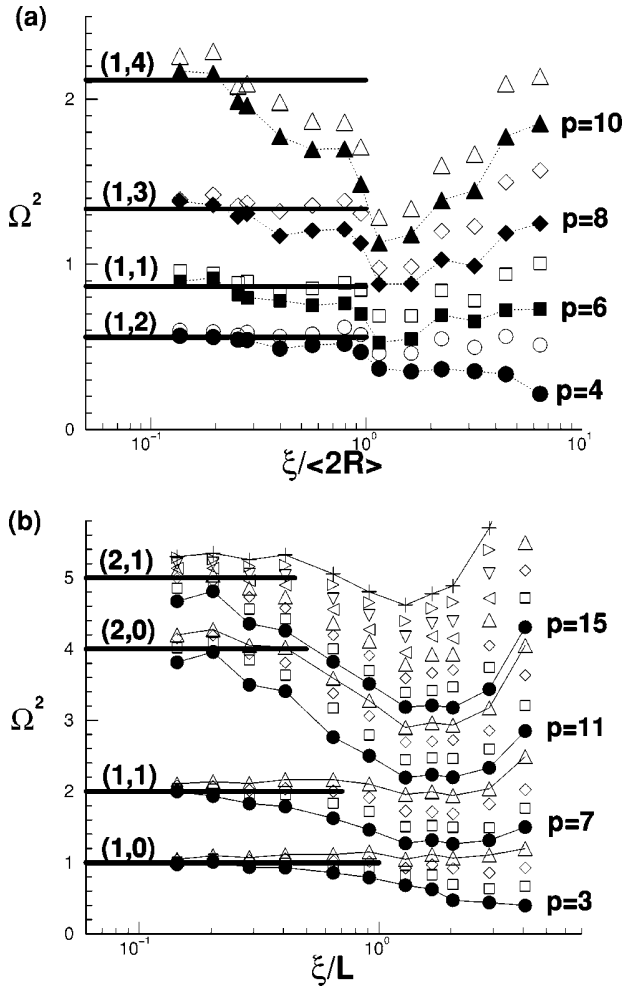


FIG. 9. Finite-size scaling of reduced eigenfrequencies $\Omega^2(p,L) = \langle (\omega(p,L)L/2\pi c_T)^2 \rangle$ versus ξ/L with $\xi \equiv 30a$: (a) disk-shaped aggregates from protocol I with $L=2R$, (b) periodic bulk systems at $\rho=0.925$ (protocol III). The mode index p increases from bottom to top, some of the p are specifically given (full symbols). In both cases the degeneracy is systematically lifted for small systems and the continuum prediction (given by the horizontal lines) is approached nonmonotonously. The pairs of quantum numbers (n,k) and (n,m) associated with the predictions are indicated in (a) and (b), respectively.

size. The dispersion of an individual measurement is much larger, however, for smaller systems and of the order of the frequency difference between subsequent modes $\omega(p+1)^2 - \omega(p)^2$. As the problem seems to be strongly self-averaging, as one expects, the dispersion between different representations of an ensemble goes strongly down with system size. Note that the diameters $2R$ and the densities ρ of each configuration in an ensemble vary somewhat and we have used in the averaging procedure the sound velocities associated with every specific sample density. This was done by means of interpolating the numerical values of the Lamé coefficients shown in Fig. 4(a). The dispersion of sound velocities within an ensemble is, however, relatively weak even though the Lamé coefficients depend strongly on density.

We have presented in the figure data from the first protocol of elaboration. Data from the second protocol looks quite similar. For small systems there are differences probably due to the higher eccentricity as mentioned above. As some of the results presented here, such as the nonmonotonous variation, could be due to spurious surface and excentricity effects in circular systems, we now turn our attention for the rest of this section to the periodic glassy systems.

B. Eigenfrequencies of periodic bulk systems

Raw data for eigenfrequencies for systems generated following the third protocol are given in Fig. 8(b) for two examples at $\rho=0.925$. As there is no rotational invariance in a periodic box only the first two modes $p=1$ and $p=2$ vanish. The vibration frequencies do not display the degeneracies of the continuum in the smaller system with $L=32.9$ (spheres). It appears that the finite-size effects are much more pronounced in the eigenfrequencies compared to the weak effects discussed in Fig. 3(b) on the stiffness. In contrast to small systems, the degeneracy steps are clearly visible for the largest configurations (square symbols) we have sampled with $N=40\,000$. The quantitative agreement with continuum prediction is then satisfactory and deteriorates only slightly with increasing p , i.e., with decreasing wavelength $\lambda(p)$. Two configurations have been obtained in the latter case (open and full symbols). Interestingly, the self-averaging is such that both are barely different, even where they depart from the classical theory.

Figure 9(b) shows the eigenfrequencies for bulk systems as a function of box size L in analogy to the characterization presented above for disks. The horizontal axis is now ξ/L , the vertical axis $\Omega^2 = \langle (\omega L/2\pi c_T)^2 \rangle$. While the continuum approach is somewhat smoother in the bulk case than for the disks essentially both sets of data shown in Fig. 9 carry the same message: They indicate that for system sizes L below ξ the predictions of continuum elasticity become erroneous even for the smallest eigenmodes. The classical degeneracy of the vibration eigenfrequencies is lifted and the resulting density of states, becomes a continuous function. The approach of the elastic limit is again nonmonotonous. This is not related to the dispersion due to the discreteness of an atomic model, which would result into a monotonous approach to the elastic limit, as can be easily checked on one-dimensional models. As we have no surface effects here the effect must be due the frozen-in disorder. Obviously, the physics at play should also be relevant for the disk-shaped clusters.

As a sideline we report here briefly that we have also investigated the role of the quenched stresses on the eigenfrequency spectrum. This can be readily done by switching off the contribution from the tensions in the dynamical matrix Eq. (7). The corresponding *artificial* system appears to remain mechanically stable (i.e., all eigenvalues remain positive), however, it does not correspond to any realistic interaction potential. A finite-size plot analog to the ones shown in Fig. 9 has been computed for periodic systems. This yields a result *qualitatively* very similar to the curves presented here, albeit the crossover to continuum occurs for slightly

smaller box sizes. The point we want to make here is two-fold: On the one side quenched forces matter if it comes to *quantitative* comparisons and evaluation of an analytical model, on the other hand, they do not generate new physics. The role of quenched stresses is simply to maintain a local equilibrium in systems with strong positional disorder. The results presented here, and particularly the deviation from classical continuum theory, appears to be due to local disorder and simple harmonic but disordered couplings would give analogous results.

As in the study of critical phenomena where finite-size effects reveal correlations at wavelengths $\lambda(L,p)$ in much larger systems where $L \gg \lambda$ one naturally expects that the results of Fig. 9 are also relevant for the description of higher eigenmodes and their departure from continuum theory. We demonstrate in Fig. 10 that the crossover to continuum is indeed characterized by the ratio of wavelength and the correlation length ξ . The numerical eigenfrequencies Ω are rescaled by their expectation $\Omega_{\text{cont}}(n,m)$ from continuum theory [Eq. (4)] and plotted vs the inverse wavelength $\xi/\lambda_{\text{cont}}(n,m)$, where the wavelength is inferred from Eq. (3) for the quantum numbers n and m associated with the mode index p . Again we set (to some extent arbitrarily) $\xi \equiv 30a$. As can be seen, all the data sets obtained for various sizes collapse and confirm within numerical accuracy the choice of the scaling variables. Interestingly, *two* separate scaling functions appear for transverse and longitudinal modes and, for clarity, we have plotted both in two different graphs. The crossover occurs at about $\lambda_{\text{cont}} \approx \xi$ for the transverse modes in agreement with the observations in Fig. 9(b). In contrast, about twice as large wavelengths are required for longitudinal modes to obtain a satisfactory match with continuum theory as shown in Fig. 10(b). Both scaling curves are similar nevertheless and could indeed be brought to collapse by choosing a larger ξ for the longitudinal waves. That ξ depends somewhat on the type of mode is not surprising. However, it would be of course more appealing if one would have a simple physical argument explaining the *slower* crossover for longitudinal waves.

C. Eigenvectors: Noise and correlations

For periodic bulk systems of sufficiently large size, the low frequency modes turn out to be intricate linear superpositions of plane waves. But as the existence of the continuum limit for the largest of our systems is now sufficiently demonstrated we focus in the reminder of this paragraph on the *departure* from the continuum prediction.

In order to characterize the departure of the numerical eigenvector displacement fields $\underline{v}(p)$ from continuum theory we project them onto plane waves $\underline{v}_{\text{cont}}(q)$, i.e., we compute their Fourier amplitudes $A_p(q) = \langle \underline{v}(p) | \underline{v}_{\text{cont}}(q) \rangle$. This is shown in Fig. 11 for the eigenvectors $p=3, 11$ and 27 . The average $\langle \dots \rangle$ is taken over the ensemble. The amplitudes are plotted versus $q-p$, i.e. we have shifted the abscissa axis horizontally in such a way as to emphasize the contribution of the p th elastic mode to the computed eigenvector with the same number. Indeed, the main contribution is seen to be due to the plane wave (propagative) mode with the same mode

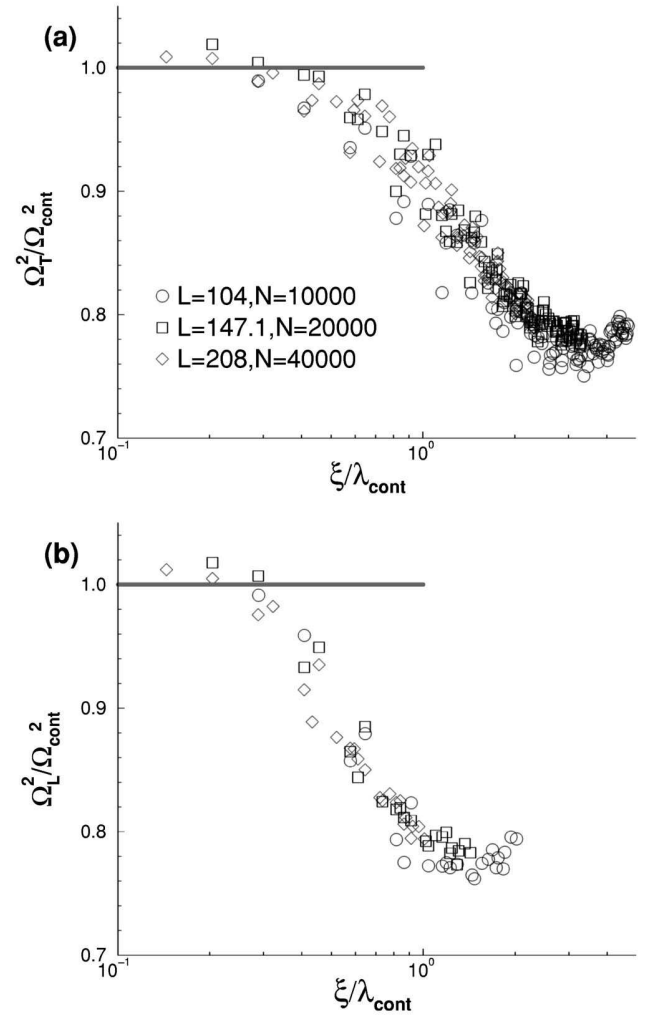


FIG. 10. Scaling of (a) transverse and (b) longitudinal modes for different box sizes as indicated. The rescaled frequency $\Omega^2/\Omega_{\text{cont}}^2 = \langle \omega^2 \rangle / \omega_{\text{cont}}^2$ is plotted versus the inverse wavelength $\xi/\lambda_{\text{cont}}$. The theoretically expected wavelength $\lambda_{\text{cont}} = L/(n^2 + m^2)^{1/2}$ is given by the quantum numbers (n,m) associated with the mode index p . We have again set $\xi \equiv 30a$. The crossover to continuum theory occurs at $\lambda \approx \xi$ for transverse modes and at about twice as large wavelengths for longitudinal modes. The success of both scaling plot suggests that ξ is frequency independent for sufficiently large system sizes where $\lambda(p) \ll L$, but does depend the wave type. We regard this as the new central results of this paper.

number. The three particular eigenvectors considered in Fig. 11, belong to sets of fourfold degenerate eigenstates. Hence, if noise could be discarded the projections onto plane waves would be of width four, corresponding to an average over all possible random phases. Accordingly, the projection of eigenvectors belonging to an eightfold degenerated set would have a width eight (not shown). As anticipated by our discussion of the eigenvalues the overlap between numerical and theoretical eigenmodes deteriorates with increasing mode index p . This is seen from the decreasing peak height and the increasing width of the function $A_p(q-p)$ with increasing p . The enlargement of the peak to neighboring fre-

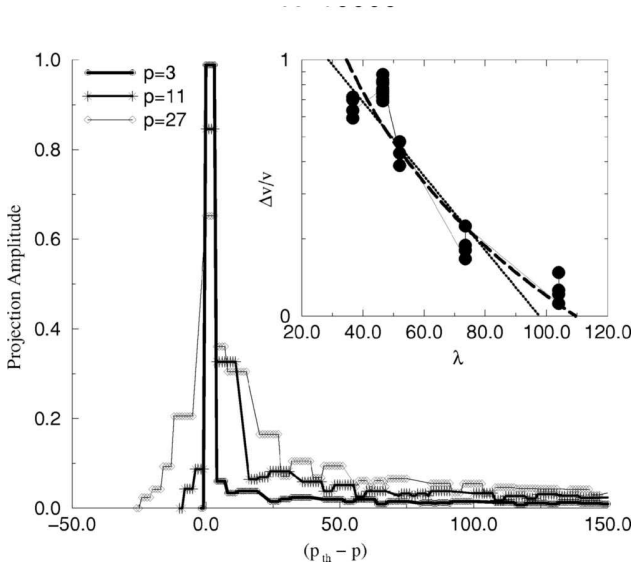


FIG. 11. Construction of noisy eigenvector field for periodic box configurations with $N=10\,000$, $\rho=0.925$. Main figure: projection amplitude of empirical eigenvectors $p=3, 11$, and 27 on the theoretical plane waves which are indexed with q with increasing frequency. Only the transverse modes are included for clarity. Inset: relative amplitude of noise as a function of wavelength $\lambda(p)$. The dotted line is a fit with $\exp(-\lambda_{\text{cont}}/30a)$ in agreement with the estimation $\xi \approx 30a$ for the characteristic wavelength. The long-dashed line is a fit with λ^{-2} in agreement with a scattering process.

quencies suggests a scattering process in agreement with Refs. 16,17. Note the asymmetric character of the projections amplitudes, which must vanish for $q < 3$. Interesting, even for small p , the amplitudes do not completely vanish for large $q-p$, but become more or less constant. This indicates a Fourier transformed *localized* noise term, in agreement with the quasilocalized modes described in Ref. 14. As we shall elaborate now below, this is due to vortices in analogy to those depicted in Fig. 5.

The next step consists in the construction of the noise field by subtracting the contributions of the dominant peak from the numerical eigenvectors $\underline{v}(p)$,

$$\delta \underline{v}(p) \equiv \underline{v}(p) - \sum_{q \in \mathcal{D}_p} A_p(q) \underline{v}_{\text{cont}}(q), \quad (11)$$

where \mathcal{D}_p is the set of 4 (or 8) plane waves q that contribute most to the Fourier decomposition of the mode p . Obviously, $\|\delta \underline{v}(p)\| = \sqrt{\sum_{q \in \mathcal{D}_p} A_p(q)^2}$ should decrease with the wavelength. We have computed the dimensionless ratio $\|\delta \underline{v}(p)\|/\|\underline{v}(p)\|$ and plotted this quantity in the inset of Fig. 11 vs the wavelength $\lambda_{\text{cont}}(p)$. This curve is in qualitative agreement with a scattering process of Rayleigh type,¹⁷ where $\|\delta \underline{v}(p)\|/\|\underline{v}(p)\| \propto \lambda^{-2}$. We have compared the data with the exponential decay $\exp(-\lambda_{\text{cont}}/30a)$. Interestingly, the characteristic wavelength defined here is equal to ξ . Our data do not allow us to discriminate between both fits. The conclusion is thus that, whatever the origin of the noise (scattering process or not), the noise is small compared to the propagative theoretical mode when $\lambda \gg \xi$.

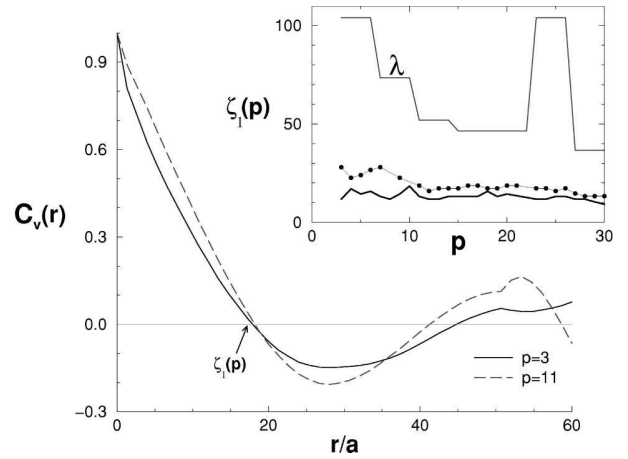


FIG. 12. Correlation function $\langle \delta \underline{v}_p(r) | \delta \underline{v}_p(0) \rangle$ of the eigenvector noise fields for $p=3$ and 11 vs distance r . The curves are similar to the ones shown in Fig. 6(a) and feature again prominent anticorrelations. Inset: $\zeta_1(p)$ characterizing the anticorrelation for $N=10\,000$ (dotted line) and $N=5\,000$ (bold line). Also included is the wavelength from Eq. (3) associated with each continuum mode (top line).

Let us now study the structure of the noisy part of the wave vector. Assuming a scattering process, it would be particularly interesting to determine the dependency of a possible mean free path into the wavelength λ_{cont} of the eigenmode. Two examples for eigenvector noise fields $\delta \underline{v}(p)$ are presented in Figs. 5(c) and 5(d) for the modes $p=3$ and $p=7$, respectively. They are compared with the non-affine fields obtained for the same configuration in an elongational and pure shear displacement field. The vortices are again the most striking features. The four fields given look indeed remarkably similar: The sizes and positions of the vortices are obviously highly correlated. To put this in quantitative terms we consider correlation functions for the eigenvector noise fields designed in analogy to those discussed for the non-affine fields.

The correlation function $C_v(r) \equiv \langle \delta \underline{v}(r) | \delta \underline{v}(0) \rangle$ is presented in Fig. 12 for two modes $p=3$ and $p=11$. As expected from the noise field snapshots we find again the anticorrelations similar to those presented for the nonaffine fields in Fig. 6(a). The anticorrelation extends even to somewhat larger distances. We realize that the mode dependence while visible is weak. In the inset we have plotted the first node of the anticorrelation $\zeta_1(p)$. Also included is the wavelength corresponding to the mode number p . We find that ζ_1 does not vary much with λ , unlike the λ^4 -dependence of the mean free path in scattering processes. Thus the noise displays a characteristic length ζ_1 comparable to ξ and independent on the mode p . We stress that the resulting participation ratio of the noise is weak, thus our results are in complete agreement with previous works on (quasi-)localized modes.¹⁴ However, the slow (non exponential) decay of the correlation function is also in favor of *delocalization*.^{15,20}

VII. DISCUSSION

In summary, we have presented extensive simulations of mechanical and low-frequency vibrational properties of

quenched amorphous disk-shaped aggregates and periodic bulk systems. Two-dimensional ensembles containing up to 40 000 polydisperse Lennard-Jones particles have been generated and analyzed in terms of sample size, density, sample symmetry, and quench protocol. We have focused on systems with densities close to the zero-pressure state to have similar conditions for the two boundary symmetries studied. The eigenmodes of the structures are calculated by diagonalization of the dynamical matrix and the eigenfrequencies are compared with the predictions from classical continuum theory where we concentrate on the low frequency end. The second key calculation we performed consists in macroscopic deformations (pure elongation and pure shear) of a periodic box in order to obtain the elastic moduli (Lamé coefficients) and the microscopic displacement fields. These are in turn compared with the noisy part of the corresponding eigenvector fields.

The central results of this study are as follows:

(1) The application of continuum elasticity theory is subject to strong limitations in amorphous solids, for system sizes below a length scale ξ of typically 30 interatomic distances. This length scale is revealed in a systematic finite-size study of the eigenfrequencies and in the crossover scaling of modes p for fixed system size with the wavelength $\lambda(p)$. This size is much larger than the discretization, and sound wave dispersion is of course irrelevant at this scale.

(2) The success of the scaling of the eigenfrequencies with the wavelength demonstrates that ξ is a *critical wavelength*. It is within numerical accuracy independent of the mode and of the system size. The crossover behaviors of transverse and longitudinal modes are similar, although the latter is somewhat slower, i.e., slightly larger systems are required to match the same mode with continuum theory.

(3) The macroscopic deformation experiments demonstrate that the nonaffine displacements of the atoms on the local scale matter: a finite amount of energy is stored in the nonaffine field and there is a large difference between the true Lamé coefficients and those obtained from the dynamical matrix, assuming an affine displacement field on all scales.

(4) Below a length scale similar to ξ both the nonaffine displacement field and the noisy part of the eigenvector fields displays vortex-like structures. These structures are responsible for the striking anticorrelations in the vectorial pair correlation functions of both types of fields. We have identified in this paper the nonaffine field as the central microscopic feature that makes the continuum approach inappropriate.

Inhomogeneities in local elastic coefficients, are an essential ingredient in several recent calculations on disordered elastic systems.^{11,12} Indeed, the origin of the departure from elastic behavior seen in the two key computer experiments is ultimately related to the local disorder. This disorder is revealed by the structure of the force network frozen into the solid, as shown in Fig. 1. Interestingly, weak finite-size effects are evidenced in properties of the frozen local disorder like the pressure, the particle energy and one of the Lamé coefficients and in the histograms of forces, coupling constants and dynamical matrix trace.

Surprisingly at first sight, we have been unable to identify

a sufficiently large length scale solely from the frozen local disorder. There must be a mechanism which amplifies these in such a way that the deformation fields as the ones displayed in Fig. 5 become nonaffine on scales comparable to $\xi=30a$. Incidentally, this mechanism is not directly related to the mean free path that can be computed in diffusion processes¹⁷ as can be shown by the absence of any λ -dependence. The Rayleigh scattering thus appears not to be the unique way to localization. One marked difference is that the mean free path is obtained in one-dimensional models,^{17,18} however the characteristic length is related in our study to vortices, implying a displacement in the transverse direction. A one-dimensional model of the displacement field in a two-dimensional medium as in Ref. 18 appears thus to be unrealistic. Unfortunately, we are not able at the moment to propose a definite relation between the size of the vortices and the local properties of the system. Preliminary studies³⁹ suggest a strong correlation between the vortices and the occurrence under mechanical solicitation of nodes of stresses acting as bolts and forcing a displacement in the transverse direction. This must be related to the local anisotropy of forces as already been suggested in Ref. 40 in another context.

Interestingly, sizes similar to ξ , or somewhat smaller, are often invoked,^{9,10} as typical of the heterogeneities that give rise to anomalies in the vibrational properties of disordered solids (glasses) in the Terahertz frequency domain, the so-called boson peak. In particular, Ref. 9 considers the existence of rigid domains separated by softer interfacial zones, not unlike those revealed by the nonaffine displacement pattern of Fig. 5(a). Our work offers a new vantage point on this feature. Inhomogeneities of size ξ (corresponding to Thz frequency) in the displacement field could provide an interpretation of the discrepancy between the measured vibrational density of states and that of a continuum, elastic model (the Debye model).

The present study documents the importance of systematic finite-size characterizations for the computational investigations of glassy systems well below the glass transition. It suggests that numerical investigation of vibrational properties should systematically make use of samples much larger than ξ , in order to avoid finite-size effects and to be statistically significant. Too small systems tend to be slightly more rigid and have higher pressures and system energies.

Finally, let us mention that such vortices have been studied in disordered materials in the context of large deformations and flow.^{20,24} We show here that the same mechanism happens even in the elastic regime, for very small deformations in a quasistatic motion. Vortex-like deformation patterns have also been identified, and associated with, in simulations of granular materials.⁴¹ Our studies clearly shows that very simple models, involving only conservative forces, are sufficient to reproduce such patterns. Disorder appears to be much more relevant than the “granular” aspect (e.g., frictional terms) for this type of property.

The above conclusions are obviously subject to the conditions under which our simulations have been performed. The most serious limitation of this work is certainly that we have only reported results on two-dimensional samples. Of

course, one expects correlations to be reduced in higher dimensions and finite-size effects should be less troublesome there. However, this study initially originated from an attempt to compute the vibrational modes of three dimensional clusters. Surprisingly, we have been unable to reach there the elastic limit even for systems containing 10 000 atoms and had to switch to the simpler two dimensional case which is in terms of particle numbers less demanding even though the length scale ξ might ultimately turn out to be smaller in three dimensions. Indeed, we believe that a systematic finite-size analysis of mechanical and vibrational properties in three-dimensional amorphous bodies is highly warranted and we are currently pursuing simulations in this direction.

Other system parameters like the polydispersity index and

specifically the quench protocol should be systematically altered to further the understanding of the origins of the demonstrated correlations. We have not seen within the accuracy of our data any systematic effect of the quench protocol on the the characteristic length ξ . However, more attention should certainly be paid to the aging processes occurring in quenched samples as a function of system size.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank U. Buchenau, B. Doliwa, E. Duval, P. Holdsworth, W. Kob, J. Lermé, and L. Lewis for stimulating discussions. Generous grants of CPU time at the CDCSP Lyon are gratefully acknowledged.

*Email address: atanguy@dpm.univ-lyon1.fr

- ¹A.C. Eringen and E.S. Suhubi, *Elastodynamics* (Academic, New York, 1975).
- ²L.D Landau and E.M. Lifshitz, *Theory of Elasticity* (Butterworth-Heinemann, London, 1995).
- ³P.M. Chaikin and T. C. Lubensky, *Principles of Condensed Matter* (Cambridge University Press, Cambridge, 1995).
- ⁴S. Alexander, Phys. Rep. **296**, 65 (1998).
- ⁵N.D. Fatti, C. Voisin, F. Chevy, F. Vallée, and C. Flytzanis, J. Chem. Phys. **110**, 11 484 (1999).
- ⁶M. Nisoli, S. De Silvestri, A. Cavalleri, A.M. Malvezzi, A. Stella, G. Lanzani, P. Cheyssac, and R. Kofman, Phys. Rev. B **55**, R13 424 (1997).
- ⁷J.H. Hodak, I. Martini, and G.V. Hartland, J. Phys. Chem. **108**, 9210 (1998); J. H. Hodak, A. Henglein, and J. V. Hartland, *ibid.* **112**, 5942 (2000).
- ⁸L. Saviot, B. Champagnon, E. Duval, and A.I. Ekimov, Phys. Rev. B **57**, 341 (1998); B. Palpant, H. Portales, L. Saviot, J. Lermé, B. Prével, M. Pellarin, E. Duval, A. Perez, and M. Broyer, *ibid.* **60**, 17 107 (1999); H. Portales, L. Saviot, E. Duval, M. Fujii, S. Hayashi, N. Del Fatti, and F. Vallée, J. Chem. Phys. **115**, 3444 (2001).
- ⁹E. Duval, L. Saviot, A. Mermet, L. David, S. Etienne, V. Bershtein, and A.J. Dianoux (unpublished); G. Viliani, E. Duval, and L. Angelani (unpublished); E. Duval and I. Mermet, Phys. Rev. B **58**, 8159 (1998).
- ¹⁰A.J. Dianoux, W. Petry, and D. Richter, *Dynamics of Disordered Materials* (North-Holland, Amsterdam, 1993).
- ¹¹W. Schirmacher, G. Diezemann, and C. Ganter, Phys. Rev. Lett. **81**, 136 (1998).
- ¹²L. Angelani *et al.*, Phys. Rev. Lett. **84**, 4874 (2000).
- ¹³J.P. Wittmer, A. Tanguy, J.-L. Barrat, and L. Lewis, Europhys. Lett. **57**, 423 (2002).
- ¹⁴V.A. Luchnikov, N.M. Medvedev, Yu.I. Naberukhin, and H.R. Schober, Phys. Rev. B **62**, 3181 (2000); H.R. Schober and C. Oligschleger, *ibid.* **53**, 11 469 (1996); H.R. Schober and B.B. Laird, *ibid.* **44**, 6746 (1991).
- ¹⁵V. Mazzacurati, G. Ruocco, and M. Sampaoli, Europhys. Lett. **34**, 681 (1996).
- ¹⁶S.N. Taraskin and S.R. Elliott, in *Physics of Glasses*, edited by Jund and Jullien, AIP Conf. Proc. No. 489 (AIP, New York, 1999).
- ¹⁷P. Sheng, *Introduction to Wave Scattering, Localization, and Mesoscopic Phenomena* (Academic, San Diego, 1995).
- ¹⁸M. Leibig, Phys. Rev. E **49**, 1647 (1994).
- ¹⁹S. Melin, Phys. Rev. E **49**, 2353 (1994).
- ²⁰F. Radjai and S. Roux, cond-mat/0205618 (unpublished).
- ²¹M.E. Cates, J.P. Wittmer, J.P. Bouchaud, and P. Claudin, Phys. Rev. Lett. **81**, 1841 (1998).
- ²²M.E. Cates, J.P. Wittmer, J.P. Bouchaud, and P. Claudin, Chaos **9**, 511 (1999).
- ²³A.J. Liu and S.R. Nagel, Nature (London) **396**, 21 (1998).
- ²⁴S.A. Langer and A.J. Liu, J. Phys. Chem. B **101**, 8667 (1997).
- ²⁵G. Debrégeas, H. Tabuteau, and J.-M. di Meglio, Phys. Rev. Lett. **87**, 178305 (2001).
- ²⁶Ph. Claudin and E. Clément (unpublished).
- ²⁷C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (Wiley, New York, 1995).
- ²⁸J. Salençon, *Handbook of Mechanics* (Springer-Verlag, Berlin, 2001).
- ²⁹Note that both the wavelength and one of the Lamé coefficients are denoted by λ . To avoid ambiguity we write $\lambda(n,m)$, $\lambda(p)$ or λ_{cont} for the wavelength where necessary.
- ³⁰Note that in 2D, the upper bound for the Poisson ratio is 1 and not 1/2 as in 3D.
- ³¹D.R. Squire, A.C. Holt, and W.G. Hoover, Physica (Amsterdam) **42**, 388 (1969).
- ³²It is instructive to consider the simple one-dimensional analogy, i.e., a long string of connected springs with force constants c_l , to appreciate the approximation made in the above equations. We recall that the effective macroscopic Young modulus is $\lambda = 1/\langle 1/c_l \rangle$ rather than $\lambda_a = \langle c_l \rangle$. This is due to the fact that the tension along the chain is constant but *not* the displacement field. Hence, Eqs. (9) are in general only good approximations if the dispersion of the effective spring constants is small and an external macroscopic strain is locally transmitted in an affine way. (λ is then indeed given by the mean coupling constant with a *negative* quadratic dispersion correction in leading order.)
- ³³I. Goldhirsch and C. Goldenberg, cond-mat/0203360 (unpublished).
- ³⁴M.P. Allen and D.J. Tildesley, *Computer Simulations of Liquids* (Oxford Science, Oxford, 1987).
- ³⁵J.M. Thijssen, *Computational Physics* (Cambridge University Press, Cambridge, 1999).
- ³⁶W. H. Press *et al.*, *Numerical Recipes* (Cambridge University Press, 1982).

³⁷S. Pinker, *How the Mind Works* (Penguin, New York, 1999).

³⁸J.Y. Choi, J.J. Dongarra, R. Pozo, D.C. Sorensen, and D.W. Walker, *Int. J. Supercomput. Appl.* **8**, 99 (1994).

³⁹A. Tanguy and J. Wittmer (unpublished).

⁴⁰A. Tanguy and P. Nozières, *J. Phys. I* **6**, 1251 (1996).

⁴¹J.R. Williams and N. Rege, *Powder Technol.* **90**, 187 (1997);
M.R. Kuhn, *Mech. Mater.* **31**, 407 (1999); J-N. Roux and G.
Combe, *C.R. Phys.* **3**, 131 (2002).

**Vibrations of amorphous nanometric structures : when does
the classical continuum theory apply ?**

Applied Surface Science, Volume 226, Issues 1-3, 15 March 2004, Pages 282-288

Vibrations of Amorphous Nanometric structures: when does the Classical Continuum Theory apply?

A. Tanguy, F. Leonforte, J.P. Wittmer and J.L. Barrat

*Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et des Nanostructures,
Université Claude Bernard-Lyon 1 and CNRS (UMR 5586), Bât. 203, 43 Bd du
11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cédex, FRANCE*

Abstract

We present in this paper an extensive study of the size dependence of the low-frequency vibrational eigenmodes of two- and three-dimensional amorphous (non-crystalline) nanoparticles. We show that classical continuum elasticity (Lamb modes) breaks down when the wavelength of the solicitation is smaller than a characteristic length of approximately 40 atomic sizes. This length is related to the presence of additional vortices in the atomic displacement field of the nanoparticle. These vortices are related to local anisotropy in the inhomogeneous elastic moduli of the amorphous structure. We show how they affect the average mechanical response of the nanoparticles.

Key words: Nano-particles, Vibrational excitation, Amorphous materials

PACS: 63.22, 31.15.D, 79.60.H

¹ Corresponding author: atanguy@lpmcn.univ-lyon1.fr

1 Introduction

In today's materials sciences, the increasing development of materials containing nanometric size structures naturally leads one to question the limits of applicability of the classical continuum elasticity theory, which is in principle valid only at length scales much larger than the interatomic distance [1–3]. Investigating the vibration modes of nanometric objects using atomic level simulations is a natural way of probing this applicability. Such an investigation is particularly relevant from an experimental viewpoint, since these properties, inferred from spectroscopic measurements, are systematically interpreted within the framework of continuum elasticity [4–7]. It has been shown for metallic clusters for example, that the low frequency classical Lamb modes [8] for spherical clusters seems to be valid down to nanometric lengthscales. However, for macroscopic but amorphous materials, there is an anomalous density of states in the THz range (the so called Boson peak) [9–11], leading to an anomalous temperature dependence of the Heat Capacity in such materials.

In this paper, we investigate the size dependence of the low-frequency vibrational eigenmodes of *amorphous* nanoparticles. Although metallic clusters of more than 20 molecular sizes are now known to be crystalline in the usual conditions of preparation [12], the existence of non-crystalline nanoparticles is a matter of fact. It has been shown for example by Hoareau et al [13], that small deposited antimony particles on graphite surface are amorphous and becomes crystalline only for a given deposits density. Crystalline-Amorphous phase transformation may also occur with temperature change, as in Si deposited clusters [14]. Finally, clusters with hybride bonds, such as clusters of Bore, present a lot of possible metastable states such as amorphous. We focus here on amorphous clusters; the case of crystalline clusters has been studied by Saviot et al [15].

2 Sample preparation and characterization.

The objects we consider are either disk-shaped clusters of diameter $2R$ (fig. 1), or bulk-like systems contained in a square of side L with periodic boundary conditions. Computationally, they are formed by quenching very quickly a slightly polydisperse liquid of spherical particles interacting via simple Lennard-Jones pair potentials, into the nearest energy minimum, following a fixed protocol [19,20] using standard molecular dynamics, steepest descent and conjugate gradient methods [16,17]. For the clusters, the quench is realized after cutting a sphere (or a disk in $2D$) out of a much larger bulk sample. The resulting structures are amorphous, *i.e.* they exhibit not a crystal-like, but a liquid-like order. The density of the bulk-like materials corresponds to a near

zero pressure state, while that of the clusters slightly depends on their radius. We have been able to analyse systems containing 50 to 40000 particles, with a density close to 1. This corresponds to sizes ranging from $R = 2.3\sigma$ to $R = 40\sigma$ in $3D$, and from $R = 4\sigma$ to $R = 200\sigma$ in $2D$, where σ is the average particle diameter ($\sigma = 1 \pm 0.05$).

We have checked in the spatial correlation function of forces and positions (fig. 2) that such systems do not display any visible characteristic length, other than the average particle diameter. They are however strongly inhomogeneous, with a large distribution of quenched forces and stresses (fig. 3). We will show how the disorder affects at small scales the acoustical response of the system.

3 Vibration modes of amorphous nanoparticles.

In a computer-simulated system, in which all particle coordinates and interparticle forces are exactly known, it is possible to calculate exactly the vibration frequencies around an equilibrium position. This is achieved by the exact diagonalization of the so-called dynamical matrix [18], a $(D.N) \times (D.N)$ (where D is the number of spatial dimensions and N the number of particles) matrix expressible in terms of the first and second derivatives of the interparticle interaction potentials. The corresponding displacement fields are given by the eigenvectors of the dynamical matrix. We have carried out [19,20] a systematic comparison of the exact eigenfrequencies calculated in this way with those predicted by classical continuum elasticity [2,8]. We concentrate on the lowest end of the vibrational spectrum, since this is the part that corresponds to the largest wavelengths for the vibrations. Hence, the corresponding modes are those for which one would expect the continuum theory to be applicable. They are also those which are probed in low-frequency Raman scattering experiments [4], in order to determine the typical size of nanoparticles.

In case of spherical or disk-shaped aggregates, the classical eigenfrequencies [8,19] are characterized by two quantum numbers n and k . They are of the form $\omega_n = \frac{2k\pi}{R} c_T f_{nk}(\nu)$, where c_T is the transverse sound velocity, $c_T = \sqrt{\mu/\rho}$, ρ the mass density, μ the shear modulus and ν the Poisson ratio of the material. For $2D$ systems and $n > 0$, each mode exhibits a twofold degeneracy, corresponding to oscillations in two orthogonal directions. Degenerate eigenvalues are also present in $3D$ systems, due to the high (spherical) symmetry of the continuum treatment. In the latter case, the eigenmodes are given by Bessel functions and spherical harmonics, with the degeneracy $(n + 1)$.

The exact numerical results show that the degeneracy of eigenvalues is recovered only for large enough system sizes, typically $R > 40\sigma$. Moreover, for $2D$ systems, the convergence of the eigenfrequency to its theoretical value (fig. 4),

with the numerical value of the macroscopic elastic moduli measured independently in an elongation experiment (see part 4.2), is effective only for system sizes larger than 40σ , even for the lowest frequency. The convergence appears even later for higher modes. For 3D systems, the convergence to the theoretical values has not been reached for the largest systems ($R \approx 40\sigma$), we have studied. Our results thus indicate clearly the existence of a mesoscopic size ($R \approx 40\sigma$) below which the predictions of classical continuum elasticity becomes erroneous, for 2D as well as for 3D amorphous nanoparticles. In order to understand these results, we have analysed the mechanical properties of the bulk phase.

4 Mechanical properties of the bulk phase.

The analysis of the periodic bulk phase allows us to study various mechanical solicitations on very large systems, independently of the large surface over volume ratio present in nanoparticles. Moreover, the response of the system is then easy to analyse because of its simple symmetry.

4.1 *Vibration modes*

For bulk-like systems with periodic boundary conditions, the *vibration modes* are analysed in the same way as for the clusters. The eigenmodes are now plane waves. For 2D systems, the theoretical frequencies are thus of the form $\omega_{mn} = \frac{2\pi}{L}c\sqrt{n^2 + m^2}$, with $c \equiv c_T$ for the transverse waves, and $c \equiv c_L$ for the longitudinal waves. The results are qualitatively the *same* as for the clusters (fig. 5): the characteristic fourfold (or eightfold if $n \neq m \neq 0$) degeneracy, associated with waves travelling in two opposite and orthogonal directions, is recovered only for large enough system sizes ($L > 40\sigma$). In this case it is also possible to draw the rescaled eigenfrequencies ω/ω_{mn} versus wavelength $\lambda \equiv L/(n^2 + m^2)^{1/2}$. Figure 6 shows that the crossover to continuum theory occurs at a *critical wavelength* $\lambda_c \approx 40\sigma$ for all modes. Moreover the eigenvectors display additional vortices, even for the lowest frequency. The size of the vortices is determined by the correlation function of the displacement field. It is approximately $\xi \approx 40\sigma$, and is independent on the wavelength λ . The wavelength dependence $\propto 1/\lambda^2$ of the amplitude of the noise δu in the displacement field can be explained [19] in terms of diffusion of acoustic modes on the rotational structure of characteristic size ξ . Note that similar vortices are also present in the anomalous acoustic response of 2D nanoparticles. We see clearly in the bulk phase, that they do not depend on the size of the system.

4.2 Elongation and Shear

The same kind of additional vortices in the displacement field (non-affine component of the displacement field) appears also in a *shear* experiment in 2D systems, or in a *simple elongation* (fig. 7). In this case, a large sample ($N = 10000$, $L = 104\sigma$) is submitted first to a homogeneous strain ($\epsilon_{xx} = \text{cste}$, or $\epsilon_{xy} = \text{cste}$) and then relaxes with fixed boundary conditions. The resulting displacement field is computed after relaxing the atoms to their new equilibrium positions. We have chosen the imposed strain sufficiently weak, in order to induce reversible (elastic) rearrangements. The energy stored in the rotational structures is, in this case, of the same order as the total mechanical energy, as it can be inferred from the comparison between the measured average stress and the stress obtained assuming only that the response is affine [19]. This last result explains why the elastic shear modulus measured in an amorphous system is approximately twice smaller than the shear modulus of the corresponding crystal [19,21,22].

4.3 Response to a point force

The analysis of the mechanical elastic response of the bulk-like system to a point force shows analogous results [23]. The reversible displacement field obtained in this case after relaxing the system to its new equilibrium position (fig. 8) displays additional vortices of mesoscopic size, close to the position of the point source. Such a transverse additional motion of the particles can be explained only by local anisotropy in the local elastic moduli, and disappears in ordered (crystalline) systems. In this case, a perturbative calculation [23] shows that the size of the vortices scales as $\xi \approx d \cdot \frac{\mu}{\Delta\mu}$ where d is the distance between the defects and $\Delta\mu$ is the variance of the local shear modulus.

5 Conclusion

We have shown that the application of classical continuum elasticity theory is subject to strong limitations in amorphous nanometric structures, below a length scale ξ of typically 40 interatomic distances. This effect is particularly important when the wavelength of the vibrational excitation (or the size of the nanoparticle) is less than this characteristic size ξ . The origin of the departure from classical behavior is very likely related to the disorder in interatomic interactions (local stresses, inhomogeneities in elastic constants, local anisotropy). This is revealed by the investigation of the non-affine part of the displacement field when a large (bulk-like) sample is deformed. Transversal

motion of the particles gives rise to large vortices of size ξ . This leads to an important decrease of the average shear modulus in amorphous systems compared with the corresponding crystals. Interestingly, similar sizes are often invoked [24], as typical of the heterogeneities that give rise to anomalies in the vibrational properties of disordered solids (glasses) in the terahertz frequency domain, the so called boson peak. In particular, ref. [24] considers the existence of rigid domains separated by softer interfacial zones, not unlike those revealed by the non-affine displacement pattern of Figure 7. Our work offers a new vantage point on this feature: at the wavelength corresponding to these THz vibrations, comparing the vibrational density of states to that of a continuum elastic model is not necessarily meaningful! It also suggests the existence of domains where damage, and thus fragmentation, could be localized. Note that the typical size ξ depends on the density, and we are now investigating more precisely its pressure dependence, in relation with experimental investigations [10,11]. In the future, we will explore the behavior of the structure, beyond the elastic regime.

Acknowledgments: The authors are thanks to E. Duval and L. Lewis for numerous interesting discussions on mechanical properties of clusters and glasses, and to P. Mélinon and A. Hoareau for references about amorphous clusters. Calculations have been performed at the French CNRS national computer center at IDRIS (Orsay).

References

- [1] L.D. Landau and E.M. Lifshitz, *Theory of Elasticity*, Butterworth-Heinemann, London, 1995.
- [2] J. Salençon, *Handbook of Mechanics*, Springer-Verlag, Berlin, 2001.
- [3] S. Alexander, Phys. Rep. 296 (1998) 65.
- [4] B. Palpant *et al*, Phys. Rev. B 60 (1999) 17 107.
- [5] N. Del Fatti *et al*, J. Chem. Phys. 110 (1999) 11 484.
- [6] J.H. Hodak *et al*, J. Chem. Phys. 108 (1998) 9 210.
- [7] M. Nisoli *et al*, Phys. Rev. B 55 (1997) R13 424.
- [8] A.C. Eringen and E.S. Suhubi, *Elastodynamics*, Academic, New York, 1975.
- [9] E. Duval *et al*, J. Non-Cryst. Solids, Proceedings of the 4th IDRMCS, (2002).
- [10] Y. Inamura *et al*, Physica B 284-288 (2000) 1 157.
- [11] M. Yamaguchi and T. Yagi, Europhys. Lett. 47 (1999) 462.

- [12] D. Reinhard *et al*, Phys. Rev. B 55 (1997) 7 868.
- [13] A. Hoareau *et al*, Thin Solid films 209 (1992) 161.
- [14] A.N. Goldstein, Applied Physics A 62 (1996) 33.
- [15] L. Saviot, D.B. Murray and M. del Carmen Marco de Lucas, preprint cond-mat/0307634 (2003).
- [16] M.P. Allen and D.J. Tildesley, Computer Simulations of Liquids, Oxford Science Publications, Oxford, 1987.
- [17] W.H. Press *et al.*, Numerical Recipes, Cambridge University Press, 1982.
- [18] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, J. Wiley, New York, 1995.
- [19] A. Tanguy, J.P. Wittmer, F. Leonforte and J.L. Barrat, Phys. Rev. B 66 (2002) 174 205.
- [20] J.P. Wittmer, A. Tanguy, J.L. Barrat and L. Lewis, Europhys. Lett. 57 (2002) 423.
- [21] J. Perez, F. Fouquet and G. Lormand, in: Les amorphes métalliques - Aussois 1983, les éditions de physique, Paris, 1984, pp. 537-594.
- [22] D. Weaire *et al*, Acta Metallurgica 19 (1971) 779.
- [23] F. Leonforte, A. Tanguy, J.P. Wittmer and J.L. Barrat, preprint (2003).
- [24] E. Duval and I. Mermet, Phys. Rev. B 58 (1998) 8 159.

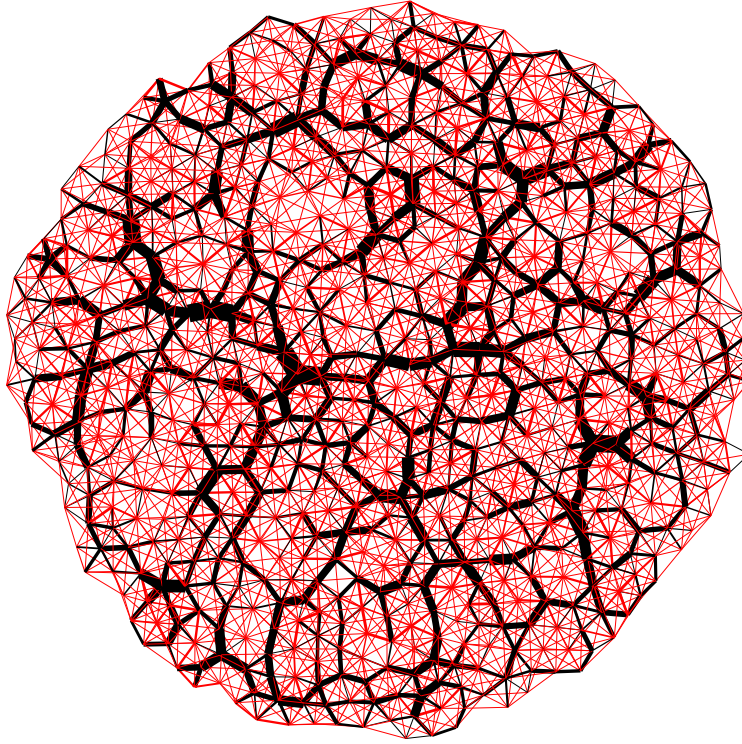


Fig. 1. Representation of the force network frozen in a large, amorphous Lennard-Jones cluster ($2R \approx 30$). Atoms lie at the vertices, and bonds represent the interaction forces. The line scale is proportional to the magnitude of the associated force. Grey lines represent tensile forces, and black lines indicate repulsive forces.

PAPER REFERENCE: 2237 - Tanguy et al. - **fig. 1**

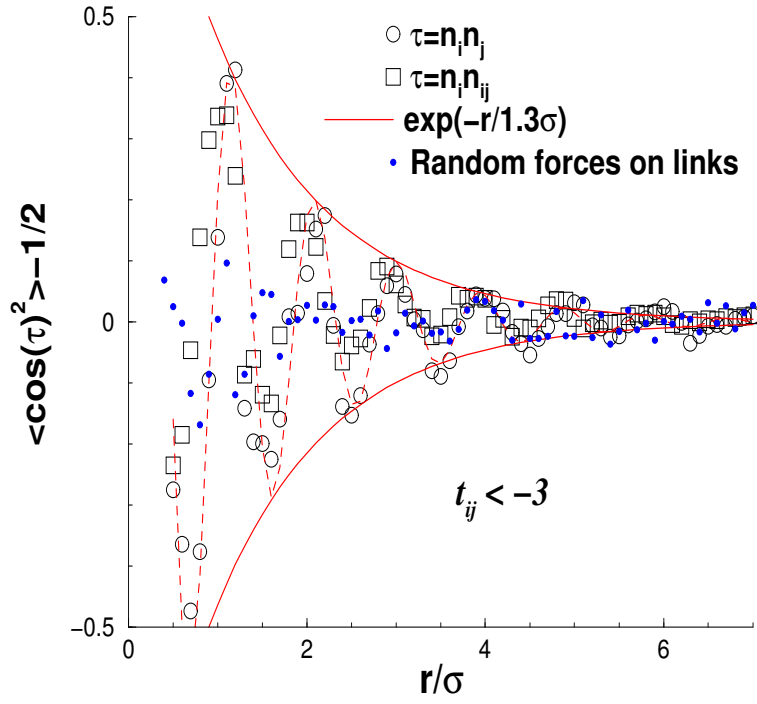


Fig. 2. Pair correlation of frozen forces $\langle \cos^2(\tau) \rangle$ versus distance r . Here τ denotes either the angle between the directors n_i and n_j of the links i and j (circles) or the angle between the director n_i of link i and the direction n_{ij} between the links i and j (squares). The decay of the envelope is exponential with a length scale of the order of the mean bead size, hence, this does not introduce a new length scale. The dots correspond to an artificial force network obtained by shuffling randomly the tensions between existing links. The sinusoidal dashed line is a guide for the eyes.

PAPER REFERENCE: 2237 - Tanguy et al. - **fig. 2**

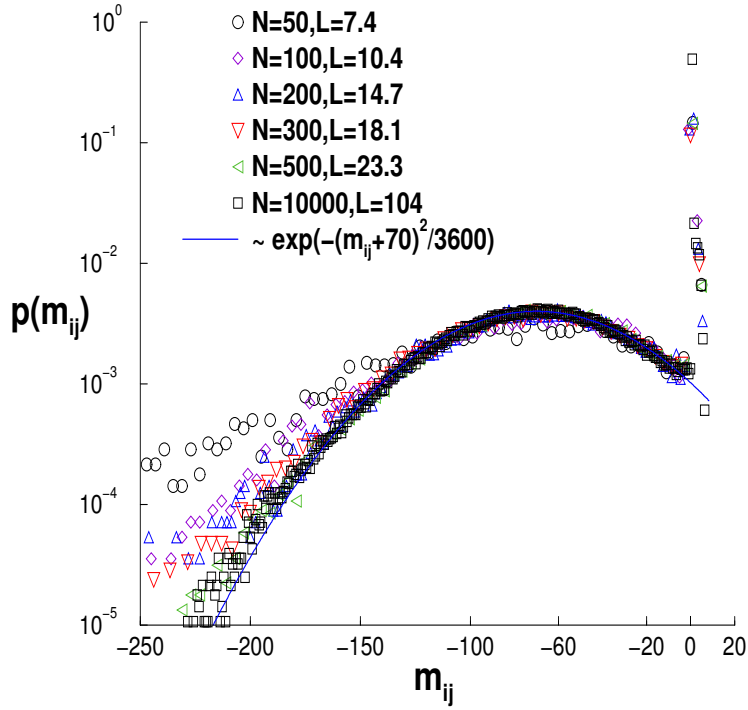


Fig. 3. Histogram of the elements m_{ij} of the dynamical matrix for systems of various sizes, as indicated in the figure. These elements m_{ij} depend on the first and second derivatives of the interaction (Lennard-Jones) potential between particles, at equilibrium. This demonstrates a large (approximately gaussian) distribution, with finite-size effects in the tail of the distributions of small systems with $L < 20$ corresponding to an enhancement of the skeleton of very rigid contacts.

PAPER REFERENCE: 2237 - Tanguy et al. - **fig. 3**

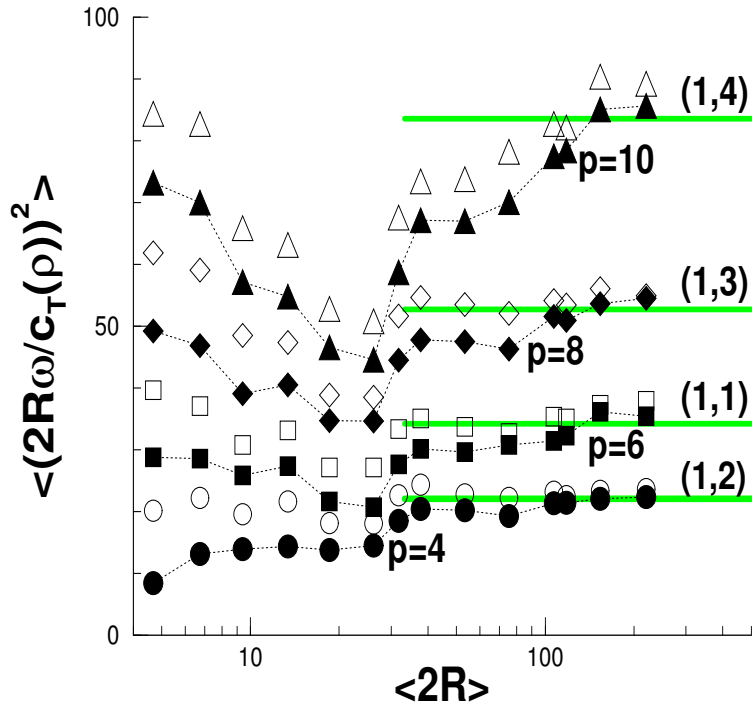


Fig. 4. Squares of the eigenfrequencies for disk-shaped clusters, *vs.* diameter $2R$, for the lowest-frequency vibration modes of disk-shaped clusters of increasing sizes. Each symbol corresponds to a different mode number p . The value of p is indicated for each series of black symbols. The quantum numbers (k, n) associated to each of these eigenmodes within elastic theory are also indicated.

PAPER REFERENCE: 2237 - Tanguy et al. - **fig. 4**

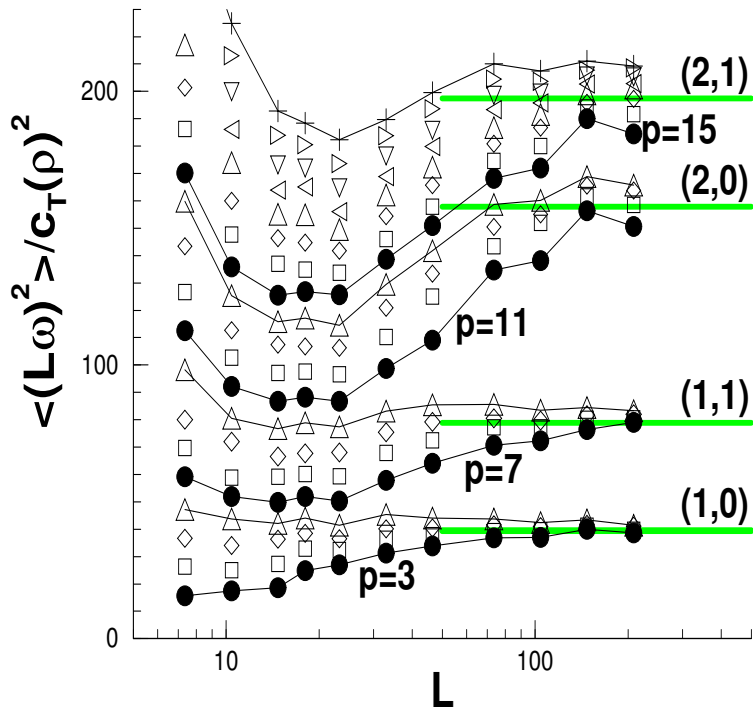


Fig. 5. Same as Figure 4, for bulk-like systems with periodic boundary conditions in a square box of lateral size L .

PAPER REFERENCE: 2237 - Tanguy et al. - fig. 5

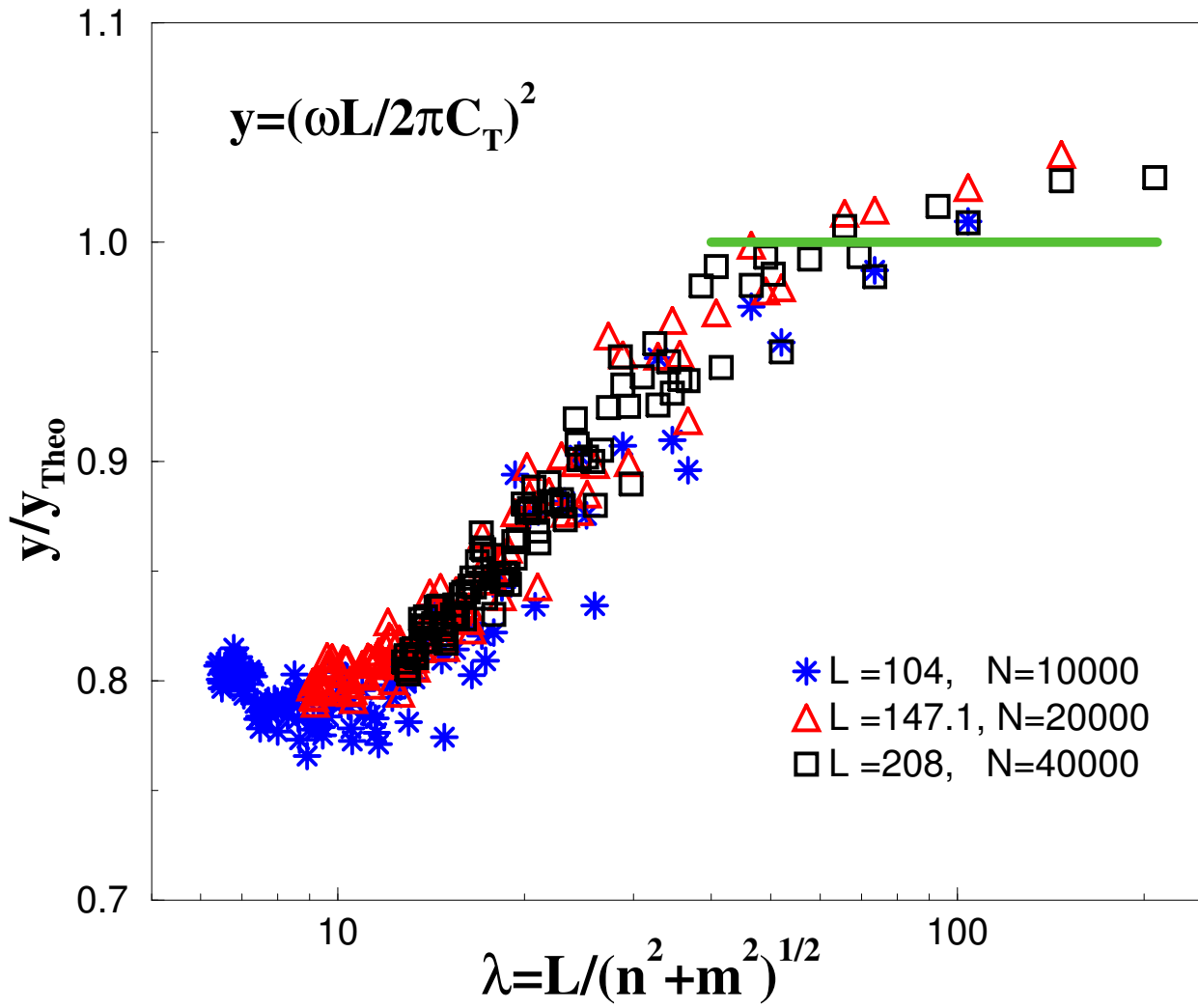


Fig. 6. Successful scaling of the reduced eigenfrequencies $\langle \omega^2 \rangle / \omega_{mn}^2$ of three large systems with the theoretically expected wavelength $\lambda \equiv L/(n^2 + m^2)^{1/2}$. Only transverse modes are indicated here for clarity.

PAPER REFERENCE: 2237 - Tanguy et al. - **fig. 6**

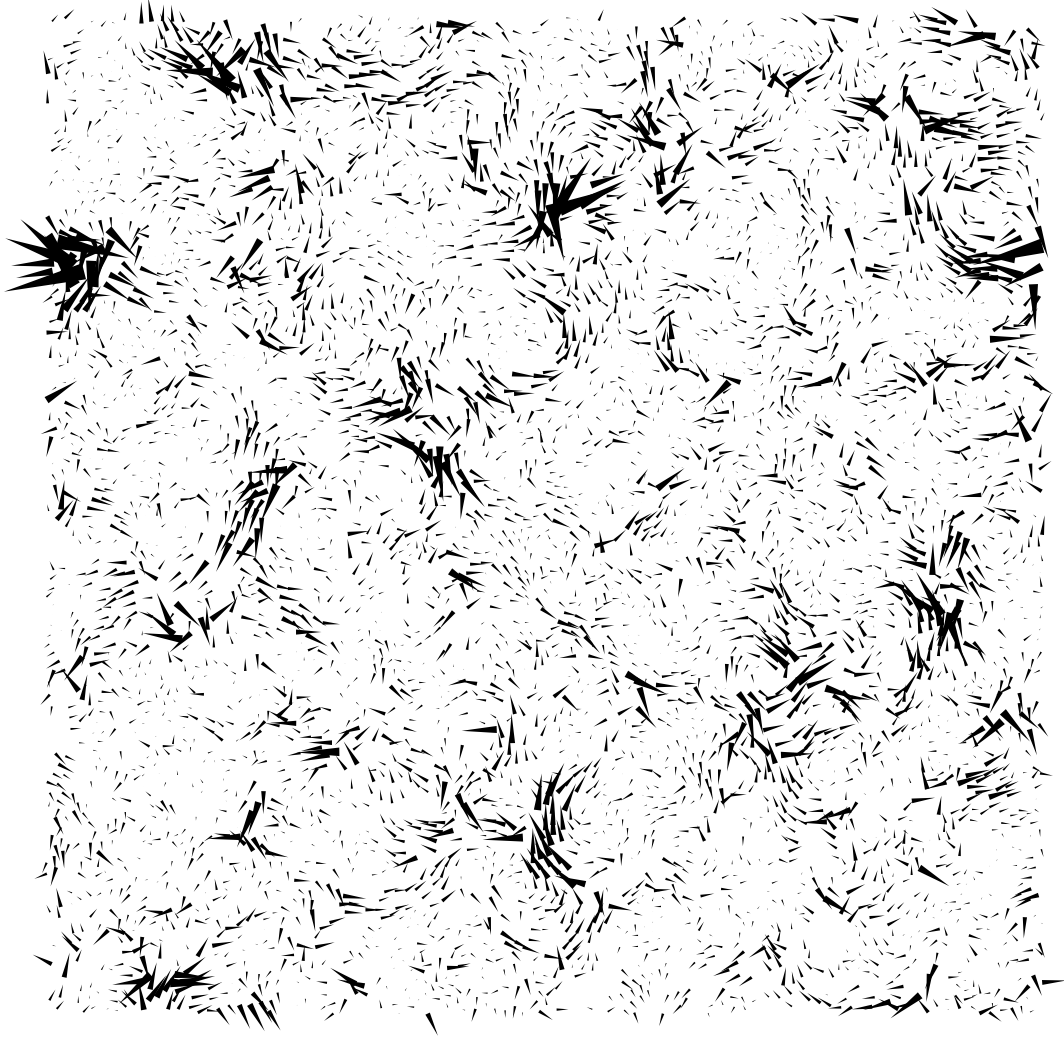


Fig. 7. Non-affine component $\delta u(x, y)$ of the displacement vector field, under elongation in x direction. The theoretical displacement (affine component proportional to the homogeneous strain) has been subtracted, in this figure.

PAPER REFERENCE: 2237 - Tanguy et al. - **fig. 7**

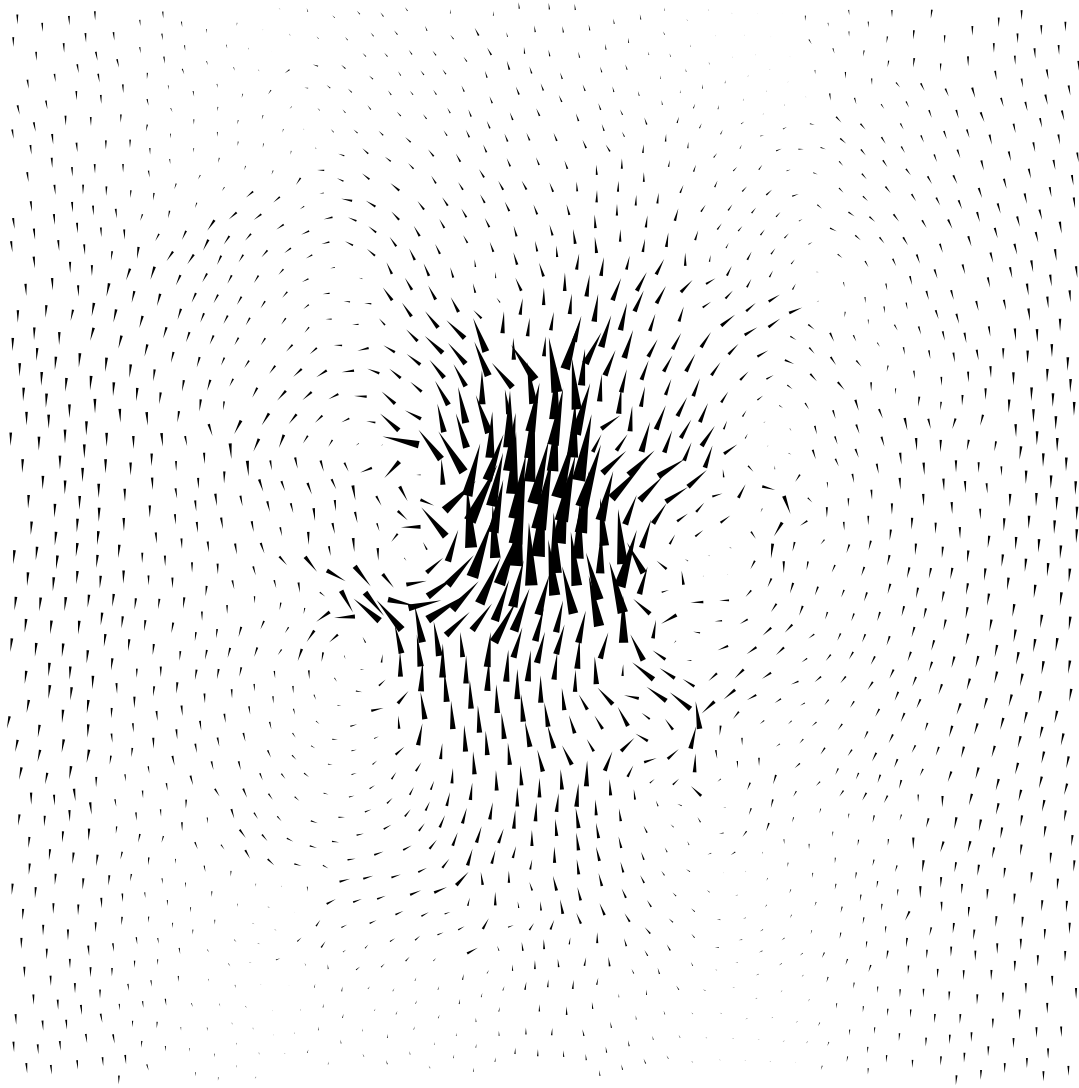


Fig. 8. Total displacement vector field, as a response to a point force, located in the center of the sample (two-dimensional). The resulting displacement field is computed after relaxing the atoms to their new equilibrium positions. Particles are fixed at the borders ($y = \pm L/2$). Vortices are visible, close to the center of force.

PAPER REFERENCE: 2237 - Tanguy et al. - **fig. 8**

Continuum limit of amorphous elastic bodies II : Linear response to a point source force

Physical Review B **70**, 014203 (2004)

Continuum limit of amorphous elastic bodies II: Linear response to a point source force

F. Leonforte,¹ A. Tanguy,^{1,*} J. P. Wittmer,^{2,†} and J.-L. Barrat¹¹Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et des Nanostructures, Université Claude Bernard (Lyon I) & CNRS, 43 Bvd. du 11 Nov. 1918, 69622 Villeurbanne Cedex, France²Institut Charles Sadron, 6, Rue Boussingault, 67083 Strasbourg, France

(Received 26 October 2003; revised manuscript received 7 May 2004; published 28 July 2004)

The linear response of two-dimensional amorphous elastic bodies to an external delta force is determined in analogy with recent experiments on granular aggregates. For the generated forces, stress, and displacement fields, we find strong relative fluctuations of order 1 close to the source, which, however, average out readily to the classical predictions of isotropic continuum elasticity. The stress fluctuations decay (essentially) exponentially with distance from the source. Only beyond a surprisingly large distance, $b \approx 30$ interatomic distances, self-averaging dominates, and the quenched disorder becomes irrelevant for the response of an individual configuration. We argue that this self-averaging length b also sets the lower wavelength bound for the applicability of classical eigenfrequency calculations. Particular attention is paid to the displacements of the source, allowing a direct measurement of the local rigidity. The algebraic correlations of these displacements demonstrate the existence of domains of slightly different rigidity without, however, revealing a characteristic length scale, at least not for the system sizes we are able to probe.

DOI: 10.1103/PhysRevB.70.014203

PACS number(s): 72.80.Ng, 46.25.-y, 83.80.Fg

I. INTRODUCTION

The recent years have seen a tremendous effort to determine the response of granular matter subject to point (delta) sources as indicated in Fig. 1(a). These theoretical,¹⁻⁵ experimental,⁶⁻¹⁰ and computational¹¹ studies have been motivated by the desire to understand the static properties of, say, a humble sandpile—to quote an important paradigmatic example.² It has been argued that these aggregates formed under gravity as external driving force—alongside with other special “solids” such as jammed colloids, emulsions or foams—may not necessarily be described as classical elastic or elastoplastic continuum bodies.^{2,5,11} Hence, the interest to determine experimentally and by computer simulation the linear and quasistatic response to a localized incremental force, in order to distinguish between the different models proposed. In a nutshell, stress distributions below the source rather close to classical elasticity predictions have been found for standard sand, although minor differences seem to appear in the distribution tails.⁸ This has prompted the more recent focus on the fact that these systems are typically composed of a small number of constituents,⁵ and on the paramount role of the quenched disorder.³

In this paper, the point source response problem is carried over to a definitely much simpler disordered model system, the two-dimensional amorphous solid formed by quenching a Lennard-Jones fluid. It is well known for amorphous materials such as metallic, organic, or mineral glasses, that their mechanical properties are quite different from those of the corresponding crystals at the same density.^{12,13} They are characterized by a large decrease in both the apparent shear and Young’s moduli, and a large increase of the yield stress associated with a localization of the plastic deformation.^{12,13} These properties have been interpreted in terms of local rearrangements¹⁴⁻¹⁷ due to the heterogeneity of the microscopic structure. But these rearrangements have never been identified clearly. Particularly, like in granular materials, the

role of the quenched stresses is actually a matter of debate,^{18,19} as well as the role of local heterogeneities in the elastic constants of the materials. One way to answer those questions experimentally is to perform nanoscale indentation,²¹ that is to study the response to a point force.

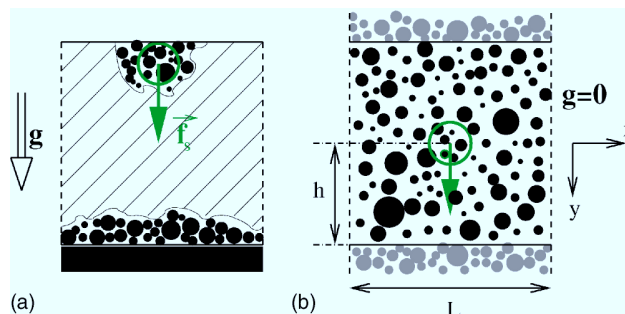


FIG. 1. (Color online) Sketch of two boundary conditions of interest for measuring the response to an additional point force source f_s . (a) The source may be applied to the free upper surface of a prestressed aggregate formed at constant gravity on a rigid bottom plate (possibly containing some stress transducers). This setup has been studied extensively recently (Refs. 2, 3, and 8) in order to determine the static response of packings of (hard and cohesionless) granular matter. (b) One of the three boundary conditions studied in this paper. The source is applied within a *macroscopically* isotropic and homogeneous “computer solid” in a periodic simulation box of linear size L . The center of the source defines the origin of the coordinate system (x, y) . For mechanical stability we either apply a compensation force of $-f_s/N$ (N being the total number of beads) to all particles or we freeze some particles (gray beads) as shown in the right panel. We study the response of amorphous packings of carefully quenched (slightly polydisperse) Lennard-Jones beads. Obviously, this is a further simplification with regard to the granular material case with its more intricate nonlinear (static friction) particle interactions.

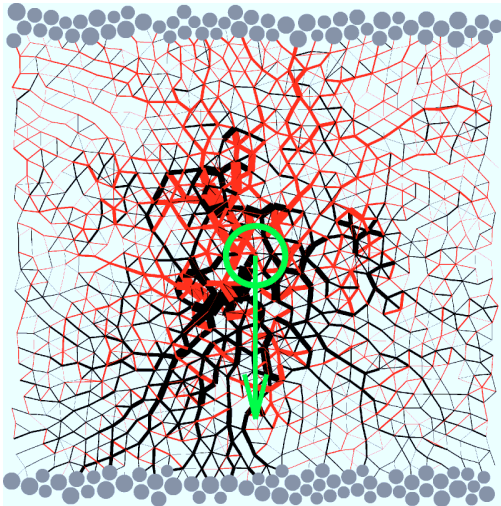


FIG. 2. (Color online) Snapshot of the incremental forces in one small periodic box containing $N=1000$ particles generated by the source applied on all the beads within the disk indicated. We have chosen here a disk diameter of 4 particle sizes. The line width between interacting beads is proportional to the incremental forces. (Only forces larger than 0.02 have been drawn for clarity.) Black (gray) lines correspond to incremental compressive (tensile) stresses. Also indicated on top and bottom are the beads fixed to balance the source. The snapshot shows that the forces generated by one additional source are strongly heterogeneous and resemble qualitatively the “force chains” known from granular matter (Ref. 2).

As schematically illustrated in Fig. 1(b) we study stress and displacement fields generated by an external force acting on the Lennard-Jones beads contained within a small disk. Snapshots of the incremental stresses and displacement fields presented in Figs. 2–4 show a rather noisy response. Since these systems behave clearly as classical elastic bodies—provided sufficiently large wave lengths and small forces are probed—they provide important reference systems, the results from granular matter may be compared with. The linear response to point source is equivalent to the (noisy and position dependent) Green’s function. This study presents the systematic computational study of this function, extending some aspects discussed only recently.⁵ Specifically, we investigate how this noise affects the averages compared to classical continuum theory, and how the distributions get narrower with increasing distance from the source, due to self-averaging. The spatial correlations of the responses of close sources are studied in order to verify whether domains of different rigidity exist as has been argued recently.^{18–20}

This work is in fact the natural sequel of our study^{22,23} where the applicability of classical elastic continuum theory on small length scales has been tested by comparing with theory the low end of the eigenfrequency spectrum obtained by diagonalization of the dynamical matrix. We found that only for system sizes and wave lengths larger than a characteristic wave length, $\xi \approx 30$ interatomic distances, the eigenfrequencies show the degeneracy predicted for a classical isotropic and homogeneous body. This surprising large lower limit for classical continuum theory is also seen in the char-

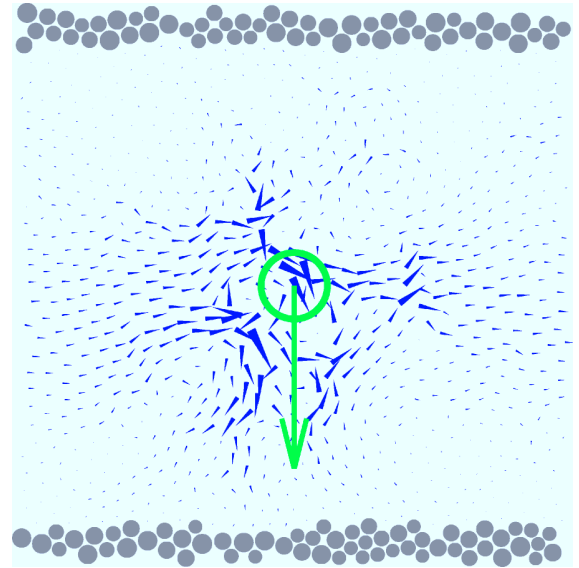


FIG. 3. (Color online) Snapshot of the (reduced) displacement field $\delta u = u - u_{\text{cet}}$ generated in the same configuration as in Fig. 2. We have subtracted from the total displacement field u , the displacement field u_{cet} obtained analytically from classical CET. The difference from continuum theory is quite marked for the displacement of beads on the “force chains” of Fig. 2. On larger distances rotatory structures become visible—quite similar to the ones obtained from the nonaffine part of the displacement fields under macroscopic strain (Ref. 23).

acterization of the *nonaffine* field generated by macroscopic deformations (shear or elongation). Only after coarse graining over distances of order ξ does the nonaffine response become negligible. This does in turn explain why modes associated with smaller wave lengths do not behave as predicted from an approach formulated in terms of affine displacement fields.

In this paper, we first describe briefly some technical points related to the initial samples, the computational methods, and measurements. In the subsequent Secs. III, IV, and V, we present our numerical results for stress and displacement fields, and their distributions. We have regrouped our results following the three different boundary conditions investigated. In the first section, we demonstrate that the self-averaging is characterized by a length scale similar to the critical wave length ξ from our previous study. In the latter two sections we analyze the source displacements and their correlations. Our results are summarized in Sec. VI. The analytical predictions from classical elasticity theory are outlined in the Appendix.

II. COMPUTATIONAL TECHNICALITIES

The initial configurations and their preparation have been to some extent described in Ref. 23. Of relevance here is a large ensemble of 16 independent configurations containing each 10 000 Lennard-Jones particles quenched from $T=1$ down to zero temperature following a fixed protocol using standard molecular dynamics, steepest descent and conjugate

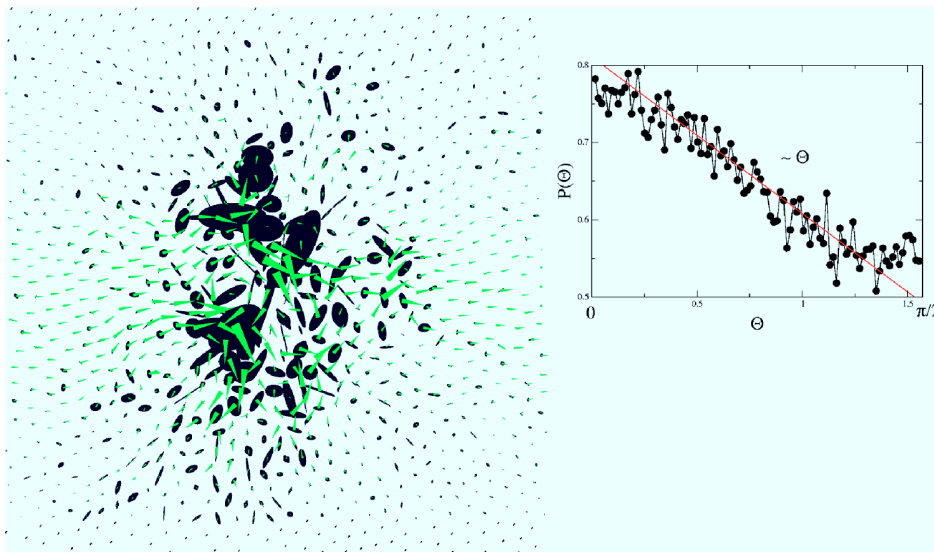


FIG. 4. (Color online) LEFT: Snapshot of the (reduced) displacement field $\delta u = u - u_{\text{cet}}$ superimposed with the noise component of the incremental stresses (that is $\sigma - \sigma_{\text{quenched}} - \sigma_{\text{cet}}$). The chosen configuration is the same as in Figs. 2 and 3. Stresses are represented by ellipses whose large principal axis is proportional to the largest eigenvalue of the local (incremental) stress tensor. The small axis is proportional to the smallest eigenvalue of this stress tensor. The directions of the axes of the ellipses give the main directions of stress. The arrows represent the displacement field, as in Fig. 3. RIGHT: Histogram of the angles θ between the local (reduced) displacement, and the main direction of the (incremental) stress tensor. The histogram is peaked around zero, with a broad distribution $\propto \theta$. It has been obtained from 10 configurations of $N=10\,000$ particles.

gradient methods.²⁴ Note that, while the particle mass m is strictly monodisperse, we use sufficiently polydisperse particle diameters (uniformly distributed between 0.8 and 1.2) to prevent crystalline order. The linear size of the periodic boxes is $L=104$, the corresponding volume fraction 0.925. The mean pressure $P=0.25$ was chosen to be close to zero. The two Lamé coefficients,^{23,25,26} $\lambda \approx 39.5$ and $\mu \approx 11.7$, have been measured directly using Hooke's law by applying macroscopic elongation and (pure) shear to the simulation box. We recall that the associated Poisson ratio $\nu = \lambda / (\lambda + 2\mu) \approx 2/3$ is larger than $1/2$ which is permissible in a two-dimensional (2D) solid. Here as everywhere later we have naturally given the numerical values in Lennard-Jones units.

It has been carefully checked that the initial configurations and their monomers are indeed at mechanical equilibrium, i.e., are sitting in (local) minima of the energy landscape. The linear response to a small external force or imposed displacement can, hence, be described by means of the $(2N) \times (2N)$ dynamical matrix $\underline{\mathbf{M}}$ whose elements depend on the frozen tensions ("quenched stresses") and stiffnesses of the links between interacting beads.²³ In principle, it is straightforward to solve numerically the linear equations $\underline{\mathbf{M}} \cdot \underline{\mathbf{U}} = \underline{\mathbf{F}}$. Here, $\underline{\mathbf{F}}$ and $\underline{\mathbf{U}}$ are the $2N$ -dimensional force and displacement fields respectively containing the imposed external body forces and displacements. Since we are considering very large systems and standard linear equation solver being of order N^3 we have mainly used (Secs. III and IV) direct steepest descent and/or conjugate gradient methods which are in this case (where the neighbor contact lists remains constant) of order N . The advantage of the direct methods is also that they allow to probe the nonlinear response regime. We have checked that both methods yield the

same results for sufficiently small external forces. For comparison, we present in Sec. V results obtained directly from the dynamical matrix.

In all cases, as shown in Fig. 1(b), we apply a localized external force of f_s/n_0 to all the n_0 beads contained in small source disks of fixed diameter D . The center of the disk refers naturally to the origin of our coordinate system (x, y) . The special limit with sources containing only one bead ($n_0=1, D \rightarrow 1$) will be used in Sec. V. Obviously, the response becomes locally less noisy with increasing source size. As we are interested in disorder on distances larger than the typical particle distance we have also distributed the source over more than one bead. Most of the results reported in Secs. III and IV are for $D=4$ corresponding to $\langle n_0 \rangle \approx 12$ beads. All the source forces considered here point vertically downwards. It turns out that an applied force of order one per bead is sufficiently small to ensure linear elastic response for the direct minimization methods. (See Fig. 5 later.) The averages are taken over different disk positions in the same configuration, and also over the configuration ensemble.

For mechanical stability, we have either imposed a compensation force of $-f_s/N$ on all beads or fixed the positions of certain beads, as shown in Fig. 1(b). The first method has the advantage of being free of any fixed boundary layer making it possible to use the full initial periodic box. Care has to be taken however, in this case, for numerical reasons, because small drifts of the system cannot be completely avoided. The displacement fields must thus be considered in the center of mass frame. Section IV presents results averaged over nearly 4000 linear responses obtained with this boundary condition.

Most of the work presented in this paper (Secs. III and V) uses instead fixed beads to compensate the source force. Ei-

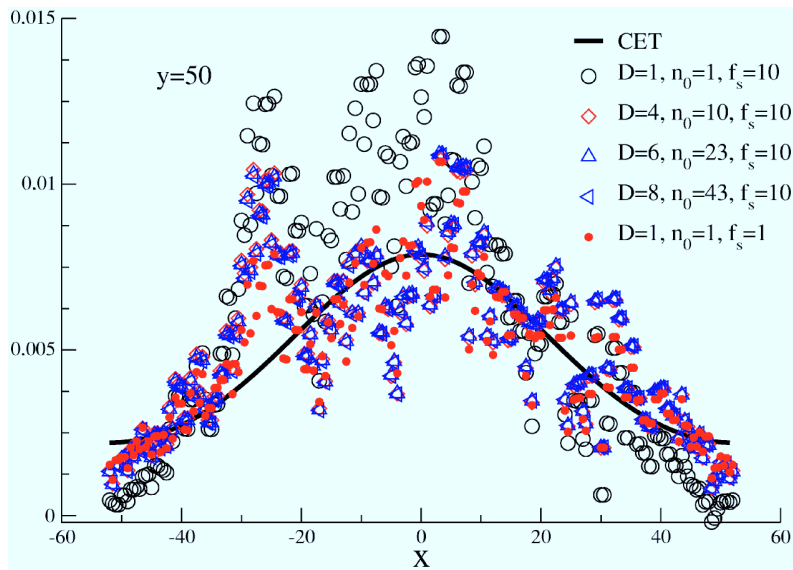


FIG. 5. (Color online) Unaveraged vertical stress σ_{yy} close to the bottom plate ($y=50$) caused by sources of various disk diameters D (as indicated in the figure) at the same position of one configuration of linear size $L=104$. The total vertical force of f_s has been used here as a normalization. The open symbols correspond to a total applied force $f_s=10$, the filled circles are for a source with $D=n_0=1$ and $f_s/n_0=1$. The bold line shows the theoretical prediction. It corresponds also to the statistical average (see Fig. 6). The linear responses for $D=4, 6$, and 8 are perfectly identical. This only applies as long as the force per bead remains sufficiently small.

ther we fix all beads in a horizontal layer with $|y| > h$ and $h \leq L/2$ (Sec. III), or all beads which are beyond a given number of topological layers around the source particles (Sec. V).

It is well known for elastic bodies in two dimensions that stresses and strains far from both source and boundary decrease inversely with the source distance r , i.e., the displacement field varies logarithmically. Obviously, the response depends generally on the imposed boundary conditions. Details of the rigorous analytical treatment, exemplified for the boundary conditions studied in the next section, are outlined in the Appendix.

III. RESULTS FOR FIXED TOP AND BOTTOM LAYERS

The two snapshots of the forces and displacement fields depicted in Figs. 2 and 3 show the response fields obtained in a small system of linear size $L=32.8$ containing only $N=1000$ beads, but at the same volume fraction and pressure as the larger samples studied quantitatively later. The strength of the forces between beads are represented in Fig. 2 by the width of the lines repulsive (tensile) forces being black (gray). Only the incremental forces δf due to the source are given, i.e., the rather strong quenched or residual forces of the amorphous body have been subtracted. The force chains visible resemble strongly the ones known from granular matter,^{1,5,11} although our system is certainly a classical isotropic elastic body at large distances.²³

The displacement field $\delta u = u - u_{\text{cet}}$ indicated by the arrows in Fig. 3 has been obtained by subtracting from the total displacement field u , the displacement field u_{cet} calculated for standard continuum elasticity theory (CET)^{25,26} following the prescription indicated in the Appendix. In other words,

δu depicts the noisy response due to the quenched disorder. In order to do a comparison of both snapshots, we show in Fig. 4 the residual displacement field δu , and the noise component of the local incremental stress on each particle. In order to obtain the noise component, we have subtracted the stress calculated with standard continuum elasticity theory, and the quenched stresses, from the total stress in the presence of a source. The total stress has been calculated here on each particle, using the standard Kirkwood definition.^{5,18} The noisy part of the incremental stress is then represented by an ellipse centered on the particle, whose *large* principal axis is proportional to the largest eigenvalue, and whose *small* principal axis is proportional to the smallest eigenvalue of the residual stress tensor. The directions of these axes give thus the main directions of the incremental stresses. The snapshot of Fig. 4 shows clearly that δu is correlated to the local incremental stress. To get more quantitative results, we have drawn in the inset of Fig. 4 the distribution of the angles θ between the residual displacements δu , and the main direction of the incremental stresses (the direction associated to the largest eigenvalue). We show a peak for zero angle, with a broad distribution (linear with θ). The residual displacement field thus reveals a clear tendency to align with the main direction of the incremental stresses. On larger distances, however, we see a vortex like structure for δu similar to the structure revealed by the non-affine displacement field under macroscopic strain found in Ref. 23. The reason for this can be easily understood for the latter case where the pressure must become macroscopically constant, and with it the particle density as well. This generates the “backflow” of the nonaffine displacement, just like in an incompressible fluid. We recall that the continuum displacement field u_{cet} for the point source problem flows also back, but on a distance $L/2$ given by the system size. The size of the vortices mea-

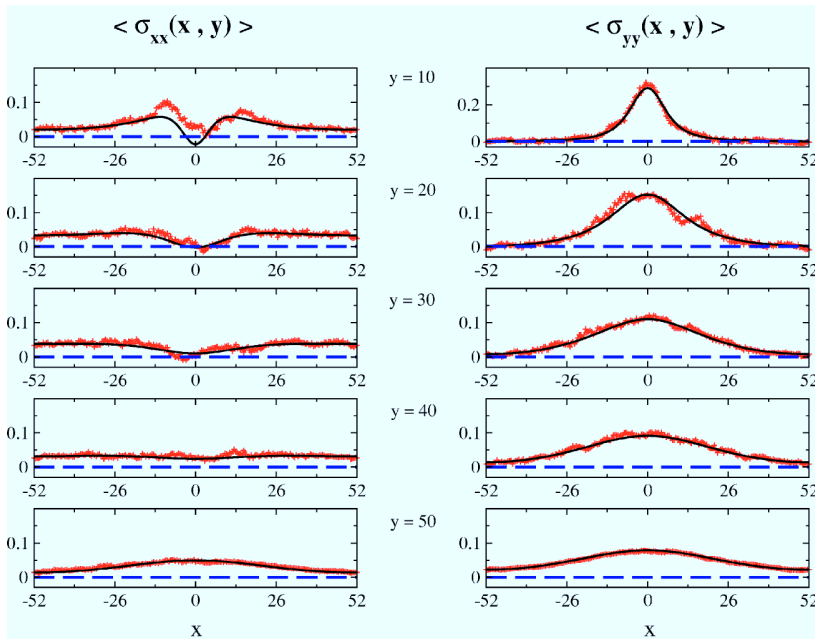


FIG. 6. (Color online) Averaged incremental stresses σ_{xx} (left) and σ_{yy} (right) versus x for different vertical distances y from the source. Here, $D=4$, $f_s=10$. The boundary conditions indicated in Fig. 1(b) are used. Data from configurations containing $N=10\,000$ beads in boxes of $L=104$ is averaged over 220 independent measurements and compared with the predictions from classical elasticity (bold lines). The agreement is surprisingly good even for small y and improves systematically with increasing source distance.

sured in δu , however, does not depend on the system size. Note that, from one configuration to the next, the vortices are not located at the same place, and that they disappear after averaging the displacement field over many configurations. Moreover, these vortices are not due to the natural discretization of our system: they would disappear if the spatial distribution of atoms were ordered, as can be inferred from the direct computation of the Green function (see for example Ref. 27). Note finally that the three-dimensional (3D) case is now under study. We would not be surprised if the size of the structure involved in the local rearrangements of the atoms were smaller in the 3D case, due to the minor effect of disorder and the smaller range of elasticity.²⁸ However, systems with a *very* large number of atoms have to be studied in this case²³ to fit with the continuum limit.

Figure 5 shows the vertical normal stress σ_{yy} generated by *one* source of diameter D , at a distance $y=50$ below the source, i.e., just above the fixed beads of the bottom layer. As in the snapshot Fig. 2, only the incremental stresses due to the source are shown here. To make comparison between the sources of different strengths, the total vertical stress has been normalized by the total vertical force f_s .

The stress tensor has been measured, as everywhere in the following, by means of the virial definition²³ averaged over all beads contained in small rectangular volume elements of width 5 and height 3 centered at (x, y) . Adopting in this work the sign convention usual in granular matter, compressive stresses are taken as positive, i.e., have the same sign as the pressure. The size and the aspect ratio of the volume elements were chosen for convenience. A typical volume element contains 14 beads, and averages over about 100 interactions which takes out some of the noise. On the other hand, it remains small enough to achieve a good spatial resolution. Note that a given interaction may contribute to two neighboring volume elements. Data points corresponding to two such elements are therefore statistically correlated, and the curves appear slightly smoother as they would otherwise.

Two additional points have to be made here. First, the responses compare already quite well with the analytical prediction (bold line) albeit they are not averaged over different realizations and despite the fact that the (not given) snapshot of the forces still looks quite noisy. This is obviously to be expected for large distances from the source as the response in an elastic body should self-average over the noise. While we shall make this more quantitative in a moment, Fig. 5 shows clearly that a distance of order $y \approx 50$ yields a reasonable—although not perfect—self-averaged response. This confirms our finding in Ref. 23 that systems of size $L=104$ show accurately the lowest eigenmodes and can therefore be regarded as free of finite size effects. This motivated our choice of this system size. Note that the continuous response and the response averaged over many configurations (bold line in the Fig. 5) coincide at this distance from the point source (see also Fig. 6 on this point).

Second, we note in Fig. 5 that the responses are identical for all systems where the forces per bead remain of order one or lower. This appears to be independent of the disk diameters D despite the additional beads charged for larger disks. Apparently, these differences at the source are screened at $y=50 \gg D$. The response for $D=1$ and $f_s/n_0 \approx 10$ is different, as the force per bead is outside the elastic regime. If we reduce the force per bead for $D=1$ further (filled circles) we obtain finally similar responses as for the larger disks. Note, however, that linear response requires smaller forces per bead for smaller disks than for larger ones.

We now consider the mean stresses, i.e., the stress profiles averaged over many realizations (different samples and different application points of the force). Far from the source, the self-averaging discussed earlier implies that these mean profiles should behave in accordance with CET. This is less obvious close to the source, where fluctuations from one realization to the other are large. In Fig. 6 we present the normal mean stresses $\langle \sigma_{xx} \rangle$ and $\langle \sigma_{yy} \rangle$ as functions of x for different vertical distances y , with $D=4$ and $f_s=10$. Similar

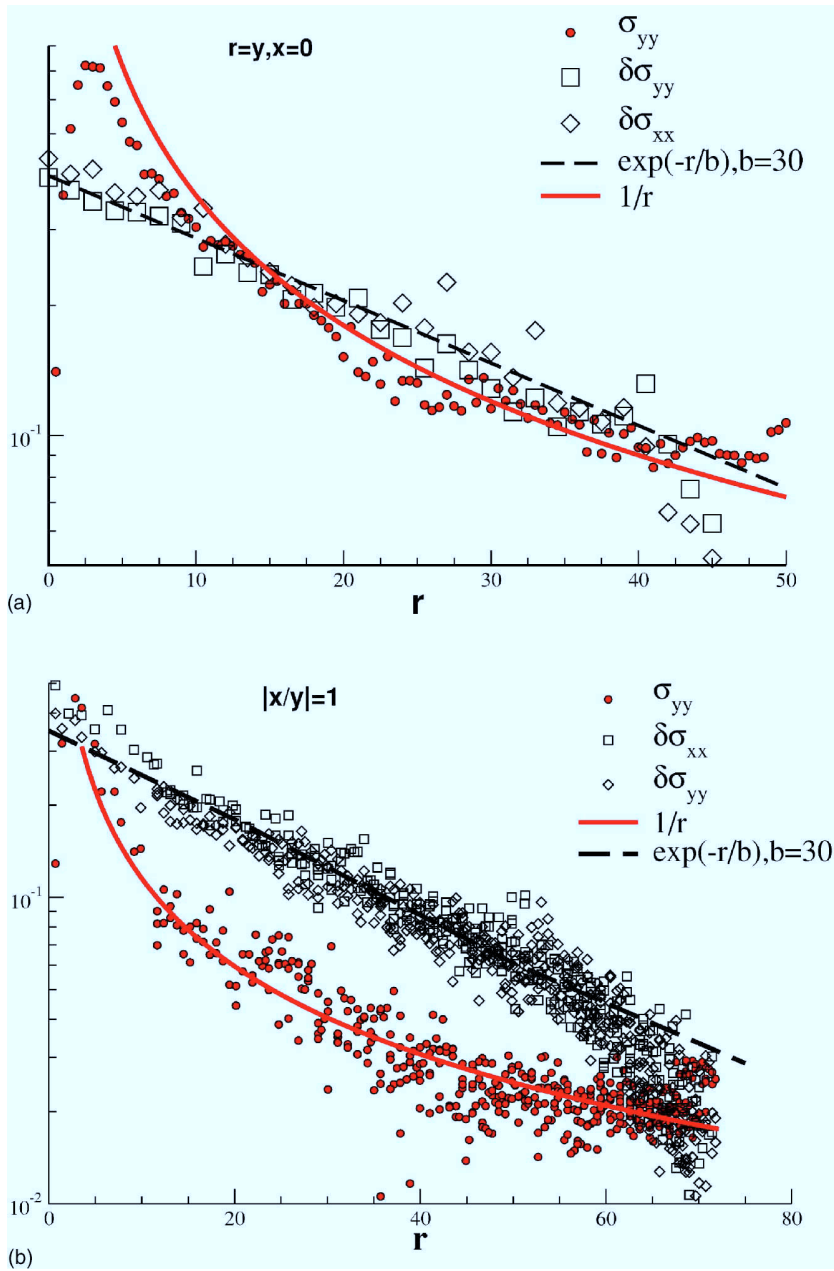


FIG. 7. (Color online) Comparison of the (incremental) stress fluctuations $\delta\sigma_{\alpha\beta} \equiv (\langle\sigma_{\alpha\beta}^2\rangle - \langle\sigma_{\alpha\beta}\rangle^2)^{1/2}$ with the mean vertical normal stress $\langle\sigma_{yy}\rangle$. This is done in two directions through the source: (a) along the vertical line ($x=0$) and (b) for $|x/y|=1$. We note that mean stresses and their fluctuations scale quite differently with distance r from the source in both directions. For small distances we find relative fluctuations $\delta\sigma_{\alpha\beta}/\langle\sigma_{\alpha\beta}\rangle$ of order 1. While the mean stresses decrease, as expected in 2D, essentially as $1/r$, the fluctuations are found to be well fitted by an exponential decay $\exp(-r/b)$ with $b \approx 30$.

curves have been obtained for the shear stress $\langle\sigma_{xy}\rangle$. The agreement with CET (bold lines) is surprisingly good even for small distances from the source. It improves further with increasing distance y . Apparently, the noise entering in the stress calculation is of (essentially) vanishing mean. While the vertical normal stress must have always one peak centered below the source, the horizontal normal stress is predicted by classical isotropic theory to show a minimum at $x=0$ between two peaks for $D \ll |y| \ll h$. This is a direct consequence of elasticity. The double peak disappears close the fixed surface as there horizontal displacements which cause the tensile horizontal forces are suppressed.

As can be seen from Fig. 7 for the normal stresses, all measured stresses decrease essentially as the inverse distance from the source (taken aside the expected corrections due the finite value of the system size). The two panels given in this

figure correspond to measurements along two straight lines through the source: (a) $x=0$, (b) $x/y \equiv \tan(\theta) = \pm 1$. Both figures look qualitatively similar.

More importantly, we compare in both panels both normal average stresses with their respective fluctuations from sample to sample $\delta\sigma_{\alpha\beta} = (\langle\sigma_{\alpha\beta}^2\rangle - \langle\sigma_{\alpha\beta}\rangle^2)^{1/2}$. We note first that $\delta\sigma_{xx} \approx \delta\sigma_{yy} \approx \delta\sigma_{xy}$ (the latter relation not being represented in the figure) and that the fluctuations do not depend on the angle θ of the straight line, but solely on their distance r from the source. Surprisingly, we find fluctuations of order of the mean (normal) stresses, i.e., the relative fluctuations are of order one close to the source.²⁹ This striking observation is by no means in conflict with the observed self-averaging far from the source, due to the different distance dependence of mean stresses and fluctuations. While the former decrease (essentially) analytically, our data suggests an exponential

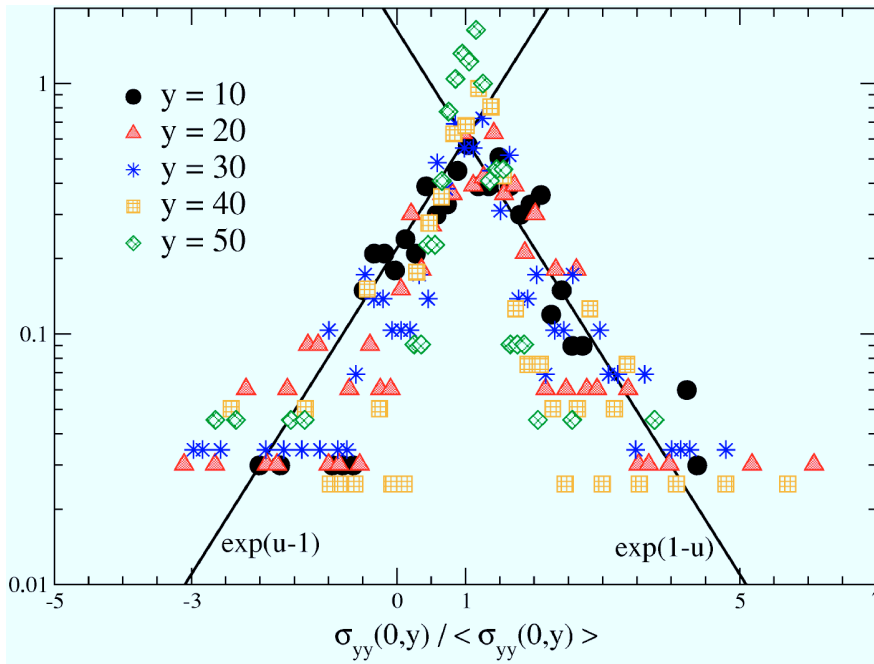


FIG. 8. (Color online) Normalized distributions of incremental vertical normal stresses for different distances $y > 0$, along the vertical line through the source ($x = 0$). The histograms are plotted versus $u = \sigma_{yy} / \langle \sigma_{yy} \rangle$. The data are averaged over 220 independent point source experiments. The histograms are more or less symmetric. With increasing distance, the rescaled distributions become systematically narrower, in agreement with the previous figure, however, the effect is weak. For $y < 40$, the tails of the histograms are not Gaussian, but roughly exponential as indicated by the bold lines.

decay for the latter. Our fits are compatible with a characteristic screening length scale b of order 30. Interestingly, this is of same order as the characteristic wave length ξ we have found in Ref. 23 for the breakdown of the classical eigenmodes. Only for distances somewhat larger than b , the self-averaging dominates over the analytical decay of the average stresses, and the *relative* fluctuations vanish eventually.

In Fig. 8, we discuss in more detail the distribution of stresses along the $x=0$ line through the source. Only the vertical normal stresses σ_{yy} are presented here, as the histograms for σ_{xx} and σ_{xy} show similar behavior. The normalized histograms have been rescaled and plotted *versus* the natural scaling variable $u = \sigma_{yy} / \langle \sigma_{yy} \rangle$ which takes out the trivial distance dependence of the mean stress. Incidentally, as we know from Fig. 6, we may equally use the analytically obtained stress as reference in the scaling variable, without changing the reduced histograms.

Three remarks have to be made here: First, we note that all histograms scale reasonably well and the fluctuations, i.e., the width of the unscaled peaks, scale broadly as the mean stresses. Closer inspection reveals, however, that the rescaled peak width becomes slightly narrower with distance to the source. Both observations are obviously in perfect agreement with the previous Fig. 7 where more or less constant relative fluctuation have been found due to the large value of the self-averaging length $b \approx h$. This masks somewhat the different functional dependency (analytic *versus* exponential) of the first two moments of the stress distributions. Second, the distributions are more or less symmetric and the mean stress corresponds to the maximum of the histogram. This confirms the statement made earlier (Fig. 6), that the fluctuations around the analytical prediction appear to be of vanishing mean. Third, although our statistics is certainly insufficient to characterize much better the shape of the distributions, specifically the scaling of their tails, a Gaussian distribution can be ruled out with the present data. In fact, as shown in the

figure, an exponential fit is not unreasonable. In this sense the noise is large.

IV. RESULTS FOR SYSTEMS WITH COMPENSATION FORCES

While the previous section was mainly concerned about forces and stresses and their distribution, we will now, for the rest of this paper, investigate the displacement \underline{u}_s of the center of mass of the source region. This is the direct route to characterize the local elastic properties of an amorphous body. Here we use open periodic boundary conditions without fixed particles, but with additional small compensation forces on all beads. As before, a vertically downwards pointing force acts on source disks of diameter $D=4$.

Figure 9 presents a typical snapshot of the noisy part $\delta \underline{u}_s = \underline{u}_s - \langle \underline{u}_s \rangle$ of the source displacements measured in one configuration. For the given box size, the mean displacement subtracted is roughly four times larger than the average fluctuation $\langle \delta \underline{u}_s^2 \rangle^{1/2}$ (see Fig. 11 later). Hence, the local elastic properties vary weakly with position. The snapshot (or a more detailed histogram) shows the bimodality of the $\delta \underline{u}_s$ distribution: Very few strong displacements point downwards in the direction of the force. They are due to some very soft spots. The remaining $\delta \underline{u}_s$ are much smaller and strongly correlated in space. While pointing pretty much in all directions, they compensate obviously the net downward component of the soft spots.

We have checked the spatial correlations of the source displacements, by means of the (normalized) correlation function $\langle \delta \underline{u}_s(r) \cdot \delta \underline{u}_s(0) \rangle$ which is summed over *all* pairs of displacements of a given configuration, and averaged over the configuration ensemble. In total, nearly 4000 responses contribute to the average correlation function presented in Fig. 10. For very small distances, the correlation function should become constant since two sources of finite disk di-

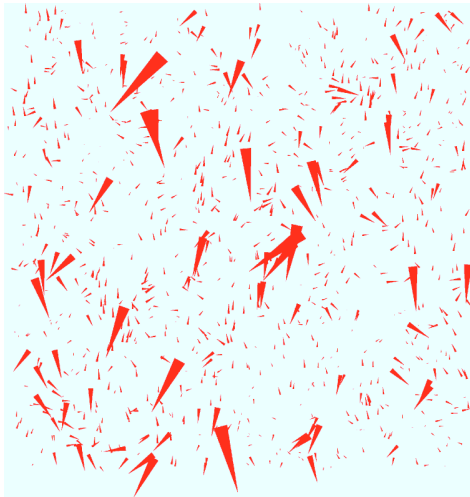


FIG. 9. (Color online) Snapshot of the reduced displacement vectors $\delta u_s = u_s - \langle u_s \rangle$ of the center of mass of the source region. (The size of the arrows is proportional to the length of the reduced displacement vector.) These data have been obtained for completely periodic boundary conditions where no particles have been fixed. The vector field varies greatly in size and direction. Closer inspection shows strong spatial correlations.

ameter excite the same beads. Equally, it is expected to become flat around $r \approx L/2$ due to the periodic boundary conditions. Both limits are in agreement with our data. More importantly, the intermediate distance regime $D/2 \ll r \ll L/2$ may be reasonably fitted in log-log coordinates by a power law slope. Although a somewhat weaker value would even fit a larger range of the data we have indicated an exponent -1 .

Interestingly, the same dependency has been observed for the correlation function of the nonaffine part of the displacement field discussed in Ref. 23. Finally, we remark that an additional nonanalytic and possibly exponential regime for $b \ll r \ll L/2$ is conceivable for even larger boxes. This is suggested by the existence of the characteristic length b observed in the self-averaging of the stresses. Unfortunately, as indicated by the broken line, this is at present not supported by our simulations due to the limited system sizes available.

The reader will have observed that we do not probe here the rigidity of an isolated patch of material in a fixed frame. The fluctuations of the source displacements do not depend only on the local elements of the dynamical matrix but on a much larger neighborhood, in principle the whole system, whose effective size is estimated in the next section.

V. RESULTS FOR FIXED TOPOLOGICAL LAYERS

For solving the linear response directly by means of the dynamical matrix, it is useful to renumber and regroup the beads in topological layers around the source disk. All the n_1 beads, interacting directly with the n_0 disk beads, are contained in the first neighbor layer, the n_2 beads interacting directly with the n_1 beads of the first neighbor shell are contained in the second layer, and so on (there are no direct interactions between the n_0 beads of the source and those of the second layer). Both the number of beads of each layer and the mean radius R of the fixed particle layer around the source increase linearly with the topological rank from the source. The width of a topological layer is of order 3 due to the cutoff of our potential and to the weak polydispersity.²³ The last layer of free particles containing n_l beads, we fix the

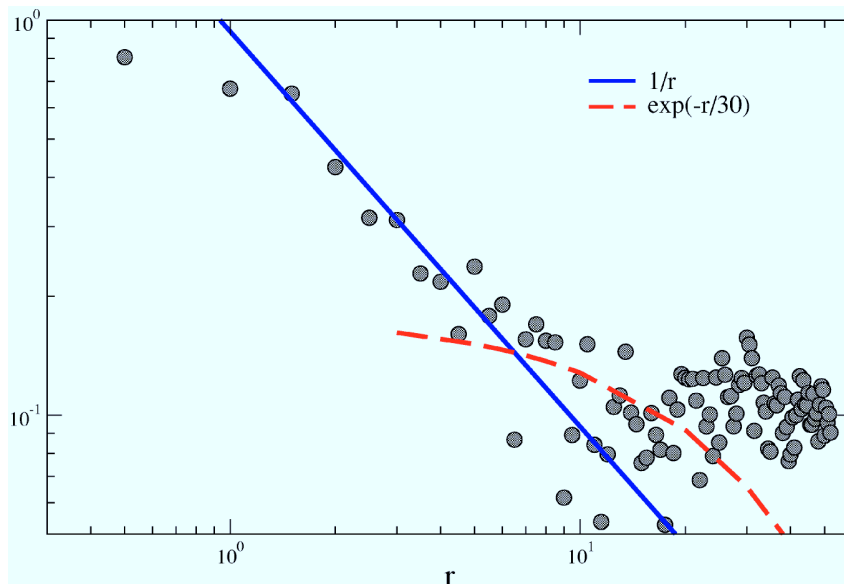


FIG. 10. (Color online) Spatial correlation function $\langle \delta u_s(r) \cdot \delta u_s(0) \rangle / \langle u_s^2 \rangle$ of the source displacement vector $\delta u_s = u_s - \langle u_s \rangle$ with r being the distance between source terms within the same configuration. Note that the correlation function is normalized. The average is taken over a total number of nearly 4000 linear responses using open periodic boundary conditions without fixed particles. As indicated by the bold line, the correlation function decreases essentially like the inverse distance for $D/2 \ll r \ll L/2$. It becomes constant for smaller and larger distances. We strongly suspect an additional exponential cutoff (dashed line), however, our data are too noisy and, more importantly, L is too small to demonstrate this unambiguously.

positions of the $N-(n_0+n_1+\dots+n_l)>0$ remaining beads.

With this renumbering, the structure of the dynamical matrix becomes more transparent, picturing systematically the influence of the subsequent topological layers. While in the last section *all* beads have been allowed to respond to the external load, here we study the effect of additional degrees of freedom when more and more topological layers and degrees of freedom are allowed to relax. The method used here is a systematic inversion of the dynamical matrix.

As in the last section, we only consider the displacement field at the source. In contrast, we use a source containing only one bead ($n_0=1$). The applied force is arbitrarily set to one. Obviously, the response of the source, when all other beads are fixed ($l=0$), is directly described by the inverse diagonal coefficients of the dynamical matrix, which is a function of the local quenched forces and spring constants between neighboring monomers. For $l>0$, the displacement \underline{U} of the source can be computed recursively by writing the equilibrium equations on all free beads. For $l=2$, for example, we get after combining all the $2 \times (n_0+n_1+n_2)$ equilibrium equations in the two directions x and y :

$$F = [\underline{M}_{n_0 \times n_0} - \underline{M}_{n_0 \times n_1} \cdot (\underline{M}_{n_1 \times n_1} - \underline{M}_{n_1 \times n_2} \cdot \underline{M}_{n_2 \times n_2}^{-1} \cdot \underline{M}_{n_2 \times n_1})^{-1} \cdot \underline{M}_{n_1 \times n_0}] U, \quad (1)$$

where $\underline{M}_{n_i \times n_j}$ is the matrix of size $2n_i \times 2n_j$ containing all the coefficients of the dynamical matrix relating the particles of the layer i with the particles of the layer j . The ratio u_s/f_s of the vertical component of the source displacement to the applied vertical force, can thus be easily computed, with the direct use of the coefficients of the dynamical matrix.

The vertical component of the source displacement u_s is shown in Fig. 11 as a function of the mean diameter $2R$ of the spherical region around the source which is allowed to respond to an external force. The open symbols correspond to the (reduced) mean displacement $\langle u_s \rangle / f_s$, the filled symbols to the fluctuation $\langle \delta u_s^2 \rangle^{1/2} / f_s$. The squares are for the responses measured numerically after relaxation in periodic systems of linear size $L=2R=104$ without fixed beads (Sec. IV). Note that the response at the source depends of course on D for all $2R$.³⁰

We show, that the mean displacement increases logarithmically with system size $\langle u_s \rangle / f_s \approx 0.011 \log(2R/D)$ in qualitative agreement with continuum theory and this already for systems with only one free topological layer around the source ($l=1$). Hence, although $l=0$ is not sufficient, one can obtain the average local elastic moduli from a surprisingly small neighborhood region. Interestingly, the fluctuations level off at much larger distances of the order of $b=30$ (corresponding to $l=6$ topological layers), as can be better seen from the inset. (It can be shown that the approach of the large system size limit is exponential.) This shows that, at system sizes of the order of the self-averaging length, the fluctuations become system size independent. For larger systems, b determines the size of the region responsible for the noise in the source displacement field.

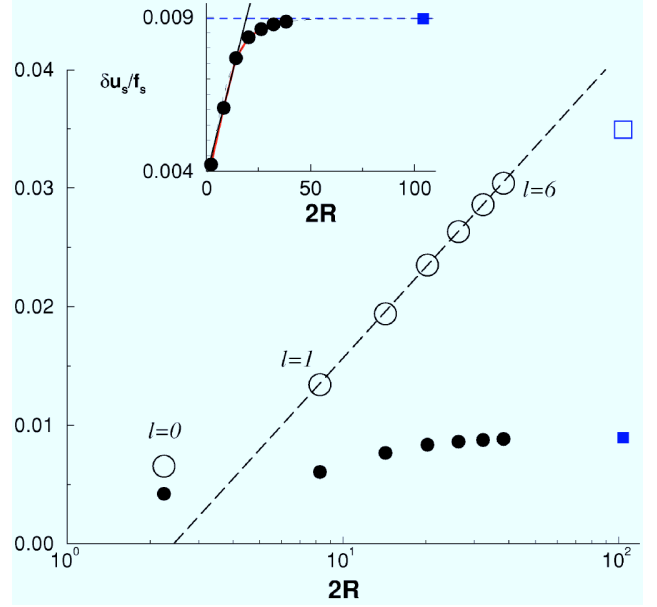


FIG. 11. (Color online) Vertical component of the displacement of the source center of mass u_s for a given total force f_s as a function of system size $2R$. The open symbols correspond to the mean displacement $\langle u_s^2 \rangle^{1/2} / f_s$, the filled symbols to the fluctuation $\langle \delta u_s^2 \rangle^{1/2} / f_s$. The circles are for the boundary condition with fixed topological layers discussed in Sec. V, R being the mean distance to the fixed border shell. The squares are for responses in periodic systems of linear size $L=2R=104$ without fixed beads (Sec. IV). The mean displacement increase logarithmically with system size $\langle u_s \rangle / f_s \approx 0.011 \log(2R/D)$ in agreement with theory. The fluctuations level off at distances of order of $b=30$, as can be better seen from the inset.

VI. CONCLUDING REMARKS

We have probed the incremental stress and displacement fields due to a point source force acting on two-dimensional amorphous Lennard-Jones solids. Focusing on the linear elastic response, this has been done for three different boundary conditions by means of the linearized Euler-Lagrange forces (i.e., the dynamical matrix) or by direct minimization of the total Hamiltonian.

We demonstrate that the *average* stresses and displacement fields compare well with the predictions from classical isotropic elasticity, and this already for small distances from the source and for small system sizes (Figs. 6 and 11). Contrasting to this, large stress (and, hence, strain) *fluctuations* are found for small distances to the source decreasing (essentially) exponentially with distance (Fig. 7). A surprisingly large length scale $b \approx 30$ is associated with this self-averaging with distance. Similarly, the fluctuations of the source displacement fields are found to become system size independent for $L=2R \gg 30$. The self-averaging length b is of the same order as the characteristic length scale ξ associated with the nonaffine displacement field under macroscopic strain setting the lower bound for allowing classical eigenfrequency calculation to be applicable. We believe that both length scales express the same physical fact and are indeed

(up to prefactors) identical quantities. This explains why vibration modes corresponding to wavelengths larger than b (and, hence, averaging over larger distances) follow continuum theory, while modes with smaller wavelengths do not.²³

As it has been pointed out, better statistics and much larger box sizes $L/2 \gg b \approx \xi$ would be required to establish unambiguously the scaling of the various distribution functions discussed here. Especially, an improved correlation function of the source displacements would be highly interesting to test the range of the observed power law (Fig. 10). We strongly expect the existence of final cutoff at a characteristic length of order b . Additional theoretical guidance is also required to explain how such a large length scale arises for the fluctuations given the short-range correlation of the dynamical matrix elements.²³ These results should be compared with experiments of nanoscale indentation on glasses,²¹ allowing a first experimental evidence of large scale fluctuations of the elastic properties in amorphous materials. The study of the pressure dependence of our results is currently in progress.

Coming back to the static properties of granular aggregates (composed of hard, cohesionless grains in frictional contact) invoked in the introduction, this work suggests several computer experiments. As a first step, one should compare the average incremental stress and displacement responses. It may be interesting to verify if the double peak structure found for the horizontal normal stress is also present in granular matter although there the *total* normal stresses may not become tensile. (*A priori* this is possible since the *incremental* stresses are perfectly entitled to become negative as long as Coulomb's criterion is not violated.) More importantly, the self-averaging properties of granular systems should be put to a test. Various experimental facts (especially for forces in vertical columns and silos)² suggest much larger fluctuations with much weaker self-averaging properties compared to amorphous elastic bodies. Finally, it is a matter of debate, if the response to an arbitrary weak source does correspond to a Green's function in a strict mathematical sense. Additivity, linearity and reversibility of the responses should be tested directly. As the force network is subject to incessant restructuring due to the missing permanent grain contacts it may not be possible to describe—even in the hydrodynamic limit—the total charging of the packing as a *linear* operation.²

ACKNOWLEDGMENTS

During the course of this work, the authors had valuable discussions with P. Claudin, E. Duval, C. Gay, and E. Kolb. Computational support by IDRIS/France and CEA/France is acknowledged. F. L. was supported by the Emergence 2002 Program of the Conseil Regional Rhône-Alpes (France).

APPENDIX: TWO-DIMENSIONAL ELASTIC RESPONSE TO A POINT FORCE

At equilibrium the stress state of a two-dimensional elastic material must satisfy the (two) force balance equations

$\nabla_i \sigma_{ij} = F \delta(x) \delta(y)$ with $i, j = x, y$ and F being the external point force applied in $(0, 0)$. The main assumption of classical elasticity²⁶ is that the system may be entirely described by the continuous displacement field $\mathbf{u}(x, y)$. Due to global translational and rotational invariance, only the strain field—by definition the symmetric part of the gradient of the displacement field—appears in the equations. Moreover in *linear* elasticity, the stress tensor is related to the strain tensor ϵ_{ij} through Hooke's law. Only two phenomenological parameters are required for isotropic homogeneous systems, E and ν (or λ and μ). Supposing this, it follows the compatibility equation²⁶ $\partial_{xx} \sigma_{yy} - \nu \partial_{yy} \sigma_{yy} + \partial_{yy} \sigma_{xx} - \nu \partial_{xx} \sigma_{xx} = 2(1 + \nu) \partial_{xy} \sigma_{xy}$ and thus, combined with the force balance equations, the well-known Laplace equation $\Delta(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) = 0$ for $(x, y) \neq (0, 0)$.

As a specific example we present here the calculation for the point source problem between two fixed horizontal walls posed in Fig. 1(b). Hence, the displacement field u must vanish for $|y| = h$. Periodicity and symmetry of the simulation box in horizontal direction impose a solution periodic and symmetric (odd or even) in x . These boundary and symmetry conditions can be readily reformulated in terms of the stresses.

To obtain the elastic response, the idea is to use the method presented in Ref. 7 in the case of an elastic layer submitted to a force localized at its surface. We divide our medium into two parts: part 1 above, part 2 below the point source. The continuity of the displacement field along the fictitious dividing line requires $u_x^{(1)}(x, 0) = u_x^{(2)}(x, 0)$ and $u_y^{(1)}(x, 0) = u_y^{(2)}(x, 0)$. The point force is taken into account by imposing $\sigma_{yy}^{(1)}(x, 0) = \sigma_{yy}^{(2)}(x, 0) - p(x)$ where $p(x)$ is the vertical external pressure. An additional constraint is imposed by the continuity of the shear stress $\sigma_{xy}^{(1)}(x, 0) = \sigma_{xy}^{(2)}(x, 0)$. Note that the continuity of u_x at $y = 0$ together with the discontinuity of σ_{yy} imposes the discontinuity of σ_{xx} . Imposing a continuous σ_{xx} would yield to a discontinuous displacement field u_x with large scale vortices.³¹

The stress tensor components are decomposed into a base of harmonic functions, typically affine functions or product of trigonometric functions with exponentials. Taking into account the $x \leftrightarrow -x$ symmetry, we look for a solution of the type

$$\sigma_{xx}^{(1,2)} + \sigma_{yy}^{(1,2)} = \sum_{n=0}^{+\infty} \cos(qx) [a^{(1,2)} e^{qy} + b^{(1,2)} e^{-qy}],$$

$$\sigma_{xx}^{(1,2)} - \sigma_{yy}^{(1,2)} = \sum_{n=0}^{+\infty} \cos(qx) \{ qy [a^{(1,2)} e^{qy} - b^{(1,2)} e^{-qy}] + 2[c^{(1,2)} e^{qy} - d^{(1,2)} e^{-qy}] \},$$

$$\sigma_{xy}^{(1,2)} = \sum_{n=0}^{+\infty} \sin(qx) \{ qy/2 [a^{(1,2)} e^{qy} + b^{(1,2)} e^{-qy}] + [c^{(1,2)} e^{qy} + d^{(1,2)} e^{-qy}] \}. \quad (\text{A1})$$

$a^{(1,2)}$, $b^{(1,2)}$, $c^{(1,2)}$, and $d^{(1,2)}$ are coefficient functions depend-

ing on the frequency $q=n\Delta q$. The latter is quantized with $\Delta q \equiv 2\pi/L$, due to the finite horizontal width L of the layer, and periodic boundary conditions. A similar looking ansatz for the corresponding displacement fields is readily obtained.

The vertical external pressure is expressed in the same form, as

$$p(x) = \sum_{n=0}^{+\infty} \cos(qx)s(q)\Delta q$$

with $p(x)$ either equal to a gaussian [$s(q)=F/\pi e^{-(q^2a^2/2)}$], or a uniform force of width $2a$ [$s(q)=F \sin(qa)/(\pi a q)$].

Replacing the general expressions for the stresses and the displacement fields in the equations characterizing the boundary conditions and the continuity at the fictitious dividing line, leads to the following explicit expressions for the eight functions $a^{(1,2)}$, $b^{(1,2)}$, $c^{(1,2)}$, and $d^{(1,2)}$ depending on $s(q)$, qh , and ν :

$$a^1(q) = -\frac{s(q)\Delta q [(1+\nu) \cdot 2qh + 3 - \nu]e^{-2qh} + (\nu-3)e^{-4qh}}{4 D(q)},$$

$$a^2(q) = \frac{s(q)\Delta q [(1+\nu)2qh - 3 + \nu]e^{-2qh} - (\nu-3)}{4 D(q)},$$

$$b^1(q) = \frac{s(q)\Delta q [-(1+\nu)2qh + 3 - \nu]e^{-2qh} + (\nu-3)}{4 D(q)},$$

$$b^2(q) = \frac{s(q)\Delta q [(1+\nu)2qh + 3 - \nu]e^{-2qh} + (\nu-3)e^{-4qh}}{4 D(q)},$$

$$c^1(q) = \frac{s(q)\Delta q [2(1+\nu)^2q^2h^2 + (1-\nu^2)2qh + (1-\nu)(3-\nu)]e^{-2qh} + (1-\nu)(\nu-3)e^{-4qh}}{8(1+\nu) D(q)}, = d^2(q),$$

$$c^2(q) = \frac{s(q)\Delta q [2(1+\nu)^2q^2h^2 - (1-\nu^2)2qh + (1-\nu)(3-\nu)]e^{-2qh} + (1-\nu)(\nu-3)}{8(1+\nu) D(q)}, = d^1(q),$$

$$\text{with } D(q) \equiv 2qhe^{-2qh} - \frac{\nu-3}{2(\nu+1)} + \frac{\nu-3}{2(\nu+1)}e^{-4qh}.$$

Substituting these coefficient functions back into the general ansatz for stress and displacement fields, one obtains explicit expressions for the stress and the displacement fields. We have drawn numerically these expressions to get the theoretical fits presented in Sec. III. Note that unlike the

boundary condition studied in Ref. 7, the coefficient functions depend now on ν . The displacement field u is proportional to $1/E$. The solution also depends on the system height $2h$, on the size a of the source, and on the width L , the latter due to the quantization of the Fourier integration.

*Email address: atanguy@lpmcn.univ-lyon1.fr

†Email address: jwittmer@ics.u-strasbg.fr

¹M. E. Cates, J. P. Wittmer, J. P. Bouchaud, and P. Claudin, Phys. Rev. Lett. **81**, 1841 (1998).

²M. E. Cates, J. P. Wittmer, J. P. Bouchaud, and P. Claudin, Chaos **9**, 511 (1999).

³M. Otto, J. P. Bouchaud, P. Claudin, and J. E.S. Socolar, cond-mat/0211015 (2002).

⁴R. da Silveira, G. Vidalenc, and C. Gay, e-print cond-mat/0208214 (2002).

⁵C. Goldenberg and I. Goldhirsch, e-print cond-mat/0308603 (2003), *Granular Matter* (unpublished); I. Goldhirsch and C. Goldenberg, Eur. Phys. J. E **9**, 245 (2002); C. Goldenberg and I. Goldhirsch, Phys. Rev. Lett. **89**, 084302 (2002).

⁶A. J. Liu and S. R. Nagel, Nature (London) **396**, 21 (1998).

⁷D. Serero, G. Reydellet, P. Claudin, E. Clément, and D. Levine,

- Eur. Phys. J. E **6**, 169 (2001).
- ⁸G. Reydellet and E. Clément, Phys. Rev. Lett. **86**, 3308 (2001).
- ⁹L. Vanel, D. W. Howell, D. Clark, R. P. Behringer, and E. Clément, Phys. Rev. E **60**, R5040 (1999); L. Vanel, P. Claudin, J. P. Bouchaud, M. E. Cates, E. Clément, and J. P. Wittmer, Phys. Rev. Lett. **84**, 1439 (2000).
- ¹⁰E. Kolb, J. Cviklinski, J. Lanuza, P. Claudin, and E. Clément, cond-mat/0308054 (2003); Phys. Rev. E (unpublished).
- ¹¹F. Radjai, D. E. Wolf, M. Jean, and J.-J. Moreau, Phys. Rev. Lett. **80**, 61 (1998); F. Radjai and S. Roux, *ibid.* **89**, 064302(2002).
- ¹²J. Perez, F. Fouquet, and L. Normand in *Les Amorphes Métalliques - Aussois 1983* (les Éditions de Physique, Paris, 1984), pp. 537–594.
- ¹³T. Masumoto and R. Maddin, Mater. Sci. Eng. **19**, 1 (1975).
- ¹⁴D. Weaire, M. F. Ashby, J. Logan, and M. J. Weins, Acta Metall. **19**, 779 (1971).
- ¹⁵J.-Y. Cavallé, J. Perez, and G. P. Johari, Phys. Rev. B **39**, 2411 (1989).
- ¹⁶S. P. Das, Phys. Rev. E **54**, 1715 (1996).
- ¹⁷G. Parisi, e-print cond-mat/0301282 (2003); Physica A (unpublished).
- ¹⁸S. Alexander, Phys. Rep. **296**, 65 (1998).
- ¹⁹T. Kustanovitch, Y. Rabin, and Z. Olami, Phys. Rev. B **67**, 104206 (2003).
- ²⁰E. Duval and I. Mermet, Phys. Rev. B **58**, 8159 (1998).
- ²¹S. Bec, J.-L. Loubet, and L. Vovelle, J. Adhes. Sci. Technol. **7**, 131 (1993).
- ²²J. P. Wittmer, A. Tanguy, J.-L. Barrat, and L. J. Lewis, Europhys. Lett. **57**, 423 (2002).
- ²³A. Tanguy, J. P. Wittmer, F. Leonforte, and J.-L. Barrat, Phys. Rev. B **66**, 174205 (2002).
- ²⁴J. M. Thijssen, *Computational Physics* (Cambridge University Press, Cambridge, 1999).
- ²⁵L. D Landau and E. M. Lifshitz, *Theory of Elasticity* (Butterworth-Heinemann, London, 1995).
- ²⁶J. Salençon, *Handbook of Mechanics* (Springer-Verlag, Berlin, 2001).
- ²⁷K. Ohsawa, E. Kuramoto, and T. Suzuki, Philos. Mag. A **74**, 431 (1996); W. Maysenhölder, Comput. Phys. Commun. **24**, 89 (1981); H. R. Schober, M. Mostoller, and P. H. Dederichs, Phys. Status Solidi B **64**, 173 (1974).
- ²⁸J. M. Ziman, *Models of Disorder* (Cambridge University Press, 1979).
- ²⁹For symmetry reasons, $\langle \sigma_{xy} \rangle = 0$ for $\theta \rightarrow 0$ and the corresponding relative fluctuation diverges.
- ³⁰As different D have been used for the two different boundary conditions, the results from the open periodic boundary method have been shifted vertically, taking into account the logarithmic correction suggested by continuum theory.
- ³¹A. Tanguy, F. Leonforte, and J. P. Wittmer (unpublished).

**Continuum limit of amorphous elastic bodies III :
Three-dimensional systems**

Physical Review B **72**, 224206 (2005)

Continuum limit of amorphous elastic bodies. III. Three-dimensional systemsF. Leonforte,^{1,*} R. Boissière,¹ A. Tanguy,¹ J. P. Wittmer,² and J.-L. Barrat¹¹*Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et des Nanostructures, Université Claude Bernard (Lyon I) and CNRS, 43 Boulevard du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex, France*²*Institut Charles Sadron, CNRS, 6, Rue Boussingault, 67083 Strasbourg, France*

(Received 25 May 2005; revised manuscript received 21 October 2005; published 15 December 2005)

Extending recent numerical studies on two-dimensional amorphous bodies, we characterize the approach of the elastic continuum limit in three-dimensional (weakly polydisperse) Lennard-Jones systems. While performing a systematic finite-size analysis (for two different quench protocols), we investigate the nonaffine displacement field under external strain, the linear response to an external δ force, and the low-frequency harmonic eigenmodes and their density distribution. Qualitatively similar behavior is found as in two dimensions: The classical elasticity description breaks down below a surprisingly large length scale ξ , which in our system is approximately 23 molecular sizes. This length characterizes the correlations of the nonaffine displacement field, the self-averaging of external noise with distance from the source, and gives the lower wavelength bound for the applicability of the classical eigenfrequency calculations. Moreover, we demonstrate that the position of the “Boson peak” in the density of vibrational states is related to this self-averaging length ξ .

DOI: [10.1103/PhysRevB.72.224206](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.224206)

PACS number(s): 46.25.-y, 72.80.Ng, 83.80.Fg

I. INTRODUCTION

In a recent series of papers,^{1–3} we investigated the elastic response of zero-temperature two-dimensional (2D) amorphous systems. Our studies were motivated by the idea that such systems, although they appear perfectly homogeneous when looking at the density field, may be described as heterogeneous from the point of view of the theory of elasticity. The basic reason for this failure is now well identified: the underlying *hypothesis of affinity* of elastic deformations, implicit in standard elastic theory,^{4,5} need not apply to a disordered system. The relevant issue is therefore the scale above which a disordered, glassy system can be considered as homogeneous from an elastic point of view.

Obviously, this question is important for the vibrational spectrum of such disordered systems; the excess of vibrational states at intermediate frequencies in the spectrum (the so-called Boson peak) has previously been assigned to the existence of elastic heterogeneities,^{6,7} whose existence appears to be confirmed by recent experiments.⁸ Moreover, the field of *plastic* deformation of glassy materials, which has attracted considerable attention recently,^{9–14} may be expected to be related to elastic heterogeneities. Other points of interest include the experimental evidence for dynamical heterogeneities in deeply supercooled systems,¹⁵ which again could be expected to give rise to “frozen-in” heterogeneities in low-temperature systems.

Our previous studies were limited to 2D systems, as this reduced dimension allows one to carry out calculations on systems with large linear box sizes L using a limited number of particles. These studies allowed us to establish, for a standard computational model system, the existence of a length scale ξ that can reach a few tens of particles, and below which classical elasticity breaks down. Similar conclusions were reached by Goldhirsch and Goldenberg.¹⁶ This breakdown is revealed by a number of different diagnostics: (i) The so-called Born expression for elastic constants is found to give incorrect results. This failure can be traced back to

the importance of a nonaffine contribution to the microscopic displacement field, while the derivation of the Born formula assumes affine displacement at all scales. The analysis of the correlation function of the nonaffine contribution to the displacement field reveals ξ as the distance over which this field is correlated, defining “soft” regions with large nonaffine displacements. (ii) The study of low-frequency vibrations in these model disordered systems shows that the predictions of classical elastic theory are recovered only for wavelengths larger than ξ , meaning the system is not homogeneous from the point of view of elastic properties below this scale. (iii) More recently, it was shown that the response to a point force is dominated by fluctuations for distances to the source smaller than ξ .³ Hence, ξ characterizes the self-averaging of the noisy response within each configuration, which led us to call it the *self-averaging length*. (iv) The influence of pressure has been investigated in two dimensions, demonstrating that ξ remains “mesoscopic” for low and moderate pressures, typically of the order of 40 particle sizes, but decreases at large pressures.¹⁷

An obvious question that arises is the extent to which these results may depend, qualitatively or quantitatively, on the *dimensionality of space*. Three-dimensional (3D) systems, however, are considerably more difficult to study than the 2D case. The limit of elastically homogeneous systems requires lateral system sizes L much larger than ξ . Supposing ξ to be comparable to what is observed in two dimensions imposes an order of at least 10^5 particles to be considered, if one wants to use the same tools and diagnostics in 2D and 3D systems. Although a number of studies have appeared recently^{18–20} pointing to the existence of elastic inhomogeneities in various types of disordered systems, all of them were realized for relatively small system sizes, making a direct comparison to our previous results difficult. In the same way, previous calculations of vibration modes in 3D systems have been limited to rather small sizes.^{21–23} This work explores systems with lateral sizes that are appreciably larger than the expected scale of elastic heterogeneities.

The aim of this work is therefore to characterize the elastic behavior of large 3D systems, using the same computer model and similar quench protocols as in our previous 2D studies, and to explore possible relations between the non-affine mechanical response and the excess of vibrational states—the so-called Boson peak. System parameters and quench protocols are summarized in Sec. II. In Sec. III, we begin by analyzing the nonaffine local displacement field in cubic samples submitted to uniaxial elastic deformation. From previous experience,^{1,2} we know that this type of analysis is the most cost effective in revealing the existence of inhomogeneities and their length scale. We then discuss the elastic response to a point force (Sec. IV) and corroborate why ξ has been termed “self-averaging length.” Vibrational properties at very low eigenfrequencies—obtained by diagonalization of the dynamical matrix—are considered in Sec. V and the density of eigenstates—computed by means of the finite temperature velocity autocorrelation function—is considered in Sec. VI. Our results are summarized in Sec. VII.

II. DESCRIPTION OF SYSTEMS AND SIMULATION PROCEDURES

The initial configurations and their preparation are deliberately similar to those described in Ref. 1 for the 2D case. The same slightly polydisperse Lennard-Jones potential $U_{ij}(r)=4\epsilon [(\sigma_{ij}/r)^{12}-(\sigma_{ij}/r)^6]$ has been used with σ_{ij} uniformly distributed between 0.8σ and 1.2σ . The corresponding polydispersity index 0.12 is expected to be enough to destabilize a polydisperse crystal,²⁴ and indeed no sign of crystallization or demixing was observed in our simulations.²⁵ The interaction energy scale ϵ and the particle masses m will be taken to be strictly monodisperse. In the following, we will adopt Lennard-Jones units, i.e., the mean diameter σ will be our unit of length (and generically described as the “particle size”), while time will be expressed in units of $\tau=\sqrt{m\sigma^2/\epsilon}\approx 1$ ps. We studied systems at constant density, $\rho=N/L^3=0.98$, which corresponds for small temperatures to a very low hydrostatic pressure ($|P|\approx 0.2$). The lateral size L of the periodic simulation box was varied between $L=8$ and $L=64$ (corresponding to $N=500$ and $N=256\,000$ particles).

Disordered configurations are prepared by melting at high temperature ($k_B T/\epsilon=2$) an initially fcc configuration during 10^5 molecular dynamics steps (MDS) using standard constant temperature molecular dynamics.^{1,25} After the system was equilibrated, we begin the production run using two types of minimization. The first one, called the “fast quench,” uses a direct conjugate gradient minimization until (according to numerical tolerance) the zero-temperature equilibrium state is reached. This protocol was implemented for all system sizes. The second “slow quench” protocol has been used only up to $L=40$ ($N=62\,500$). In this case, the liquid configuration is first equilibrated at $k_B T/\epsilon=1$ and then cooled down at stages ($k_B T/\epsilon=5.10^{-1}, 10^{-1}, 5.10^{-2}, \dots, 10^{-3}$) where the system is “aged” (rather than “equilibrated”) during 10^5 MDS.²⁵ Finally, the zero-temperature state is reached using conjugate gradient minimization. Unless indicated otherwise, all the results refer to ensemble averages

(over 10 independent realizations) carried out with the fast quench procedure.

III. RESPONSE TO A MACROSCOPIC UNIAXIAL DEFORMATION

A. Computational procedure and nonaffine displacement fields

In this section, we investigate the elastic behavior of zero-temperature cubic samples, prepared as described above, submitted to an uniaxial traction. The procedure adopted is the following. First, a global deformation of strain $\epsilon_{xx}\ll 1$ is imposed on the sample by rescaling all the coordinates in an *affine* manner, that is $r_i^{\text{aff}}=(\underline{1}+\underline{\epsilon})r_i$ where r_i stands for the initial position of the particle i and r_i^{aff} is the resulting position. Starting from this affinely deformed configuration (with constant $\underline{\epsilon}$), the system is then relaxed to the nearest energy minimum, keeping the shape of the simulation box constant.²⁵ As a result, a displacement of the particles relative to the affinely deformed state is observed. This defines the *nonaffine* displacement $u(r_i)$ of each particle i ; that is, $u(r_i)\equiv r_i^f-r_i^{\text{aff}}$, where r_i^f stands for the final position of the particle i after the relaxation.

A typical example for these displacements in the *linear elastic* response limit (for a strain of $\epsilon_{xx}\approx 10^{-7}$) is presented in the first panel of Fig. 1. It displays the projection of $u(r)$ on a plane containing the elongation direction for a system of size $L=40$. (Note that projections on different planes are similar.) Visual inspection of such snapshots suggests that nonaffine displacements are *strongly* correlated over short and intermediate distances. This impression is also confirmed by Fig. 1(b) where we focus on the 10 % most mobile particles suggesting a connected cluster of these strong displacements spanning the simulation cell. The long-range spatial correlations of these displacements will be discussed below in Sec. III D.

In fact, the nonaffine response depends on the amplitude of the strain imposed. In Fig. 2, we present the first moments $\langle [u(r_i)]^{2n} \rangle^{1/2n}$ of the nonaffine displacements in a system of size $L=40$, averaged over all particles of an ensemble, as a function of the imposed strain. Both quench protocols give very similar results. (Only one moment is given for the slow protocol for clarity.) For $\epsilon\ll\epsilon_p(L=40)\approx 10^{-6}$ (vertical line), all moments are (up to prefactors of order one) identical, which demonstrates a unique strain dependence for all beads. As one may also expect, a linear strain dependence is found (bold line). At $\epsilon_p(L)$, however, the moments increase suddenly and differ over more than an order of magnitude. This suggests an inhomogeneous strain dependence of the nonaffine displacement field from this value of the imposed strain. This will also be discussed below (Fig. 3). We stress finally that the threshold $\epsilon_p(L)$ decreases extremely rapidly with increasing system size. (A detailed quantitative description is beyond the scope of this study.) Hence, linear response requires much smaller deformations for large L .

B. Plastic displacements and participation ratio

The elastic (reversible) character of the deformations for small ϵ_{xx} is checked by carrying out the reverse transforma-

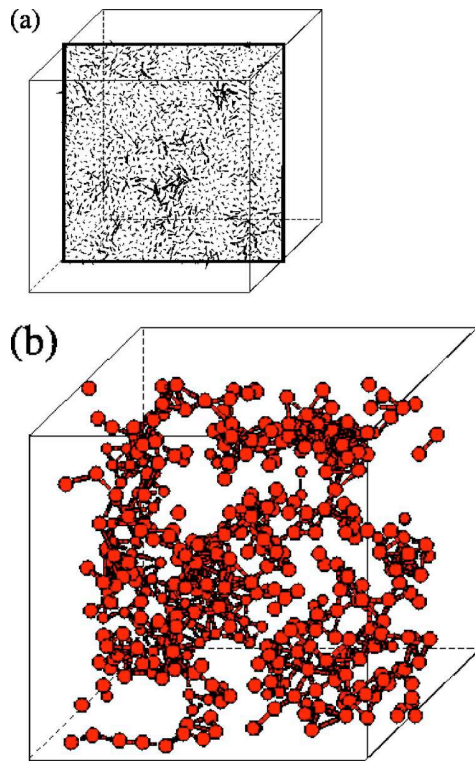


FIG. 1. (Color online) Nonaffine part of the linear and reversible displacements $\underline{u}(\underline{r}_i)$ for the imposed macroscopic uniaxial strain $\epsilon_{xx} = 10^{-7}$ for a system containing $N = 62\,500$ beads ($L = 40$): (a) projection on the $(x-z)$ -plane for all particles close to the plane. The length of the arrow is proportional to the displacement. (b) All beads of the same configuration with the 10% strongest nonaffine displacements. (The short lines indicate beads with direct mutual interactions.) This subset of beads is strongly spatially correlated on short distances, however, it is homogeneously distributed and isotropic on larger scales.

tion and measuring the residual displacement of the particles, \underline{v}_i , which corresponds to plastic deformation. The moment $\langle \|\underline{v}_i\| \rangle_i$ of the residual displacement is indicated in Fig. 2. For $\epsilon_{xx} \ll \epsilon_p$ it is negligible and the deformation is, hence, elastic. Interestingly, elastic and linear elastic regimes coincide, as can be seen from the figure. For larger strains the residual displacements increase sharply over several orders of magnitude and coincide roughly with the $n=1$ moment of the nonaffine displacements. This shows that, for $\epsilon_{xx} > \epsilon_p$, the nonaffine displacements are mainly due to plastic rearrangements.

In view of the potential relationship with plastic deformation, it is interesting to investigate in some detail the spatial features of the nonaffine displacement field. Qualitatively, this can be achieved by representing, as shown in Fig. 1(b), the particles that have the 10% largest nonaffine displacements. This picture shows that the nonaffine field for $\epsilon_{xx} \ll \epsilon_p$ is rather delocalized, with the cluster formed by the most mobile particles spanning the entire simulation cell. A more quantitative view can be obtained by calculating the participation ratio for the nonaffine displacements, defined by

$$P \equiv \frac{1}{N} \frac{[\sum_i \underline{u}(\underline{r}_i)^2]^2}{\sum_i [\underline{u}(\underline{r}_i)^2]^2}. \quad (1)$$

This participation ratio is shown in Fig. 3 as a function of ϵ_{xx} , for both quench protocols and $L=40$. (A similar participation ratio may be calculated for the *residual* plastic displacements. In this latter case, however, the ratio at small ϵ is due to numerics and at high strain it is identical to the participation ratio of the nonaffine displacements.) Obviously, for sufficiently small deformations the displacements must depend identically for *all* beads on the applied strain and P has to become constant. As anticipated in Fig. 2, the presented data show that this coincides with the linear elastic regime where all moments of the nonaffine displacements are similar and the residual plastic field can be neglected.²⁶ The central point is here that the plateau value of the participation ratio is large ($\sim 25\%$) indicating that the elastic nonaffine displacements involve a substantial fraction of the particles. When the deformation exceeds the plastic threshold ϵ_p , however, the participation ratio falls rapidly, indicating that a plastic deformation proceeds via well-localized events.²⁷ The implication from this difference in behavior is that the localized events occurring in plastic deformation cannot be directly inferred from the general *pattern* of nonaffine displacements. This does not mean that plastic displacements and strong nonaffine elastic displacements are completely uncorrelated. In other words, energy barriers (which are relevant for plastic deformation) are not directly related to the local curvature of the energy minima.²⁸

Interestingly, the main influence of performing a slow quench seems to be that the plasticity limit is increased, meaning that the system has been brought to a slightly more stable configuration with higher energy barriers without, apparently, changing measurably the local curvature of the energy minima. In fact, properties such as the vibrational modes discussed below, are much less affected by the quench protocol.

In the remainder of this paper, we thus only focus on the *linear* elastic response. We thus normalize the nonaffine displacements by the second moment, i.e., $\underline{u}(\underline{r}_i)$ is replaced by $\underline{u}(\underline{r}_i)/\langle \underline{u}^2 \rangle^{1/2}$, in order to consider a strain-independent reduced displacement field.

C. Hydrodynamic limit: Lamé coefficients

We turn now to the calculation of the Lamé coefficients λ and μ , which characterize the elastic behavior of an isotropic medium in three dimensions.⁵ Our results for these coefficients as a function of system size are shown in Fig. 4, which compares two different ways of obtaining the coefficients. λ_a and μ_a are obtained under the assumption that the nonaffine contribution to the total displacement field of the particles is negligible. They are simply the Born estimates, which can be, in a system with pairwise interactions potential U , computed from the reference configuration by carrying out a simple summation over all pairs of interacting particles (see, for example, Refs. 1 and 9): $\lambda_a = \mu_a = (1/L^3) \sum_{i,j} [U''(r_{ij}) - (1/r_{ij})U'(r_{ij})] x_{ij}^2 y_{ij}^2 / r_{ij}^2$. The second estimate corresponds to

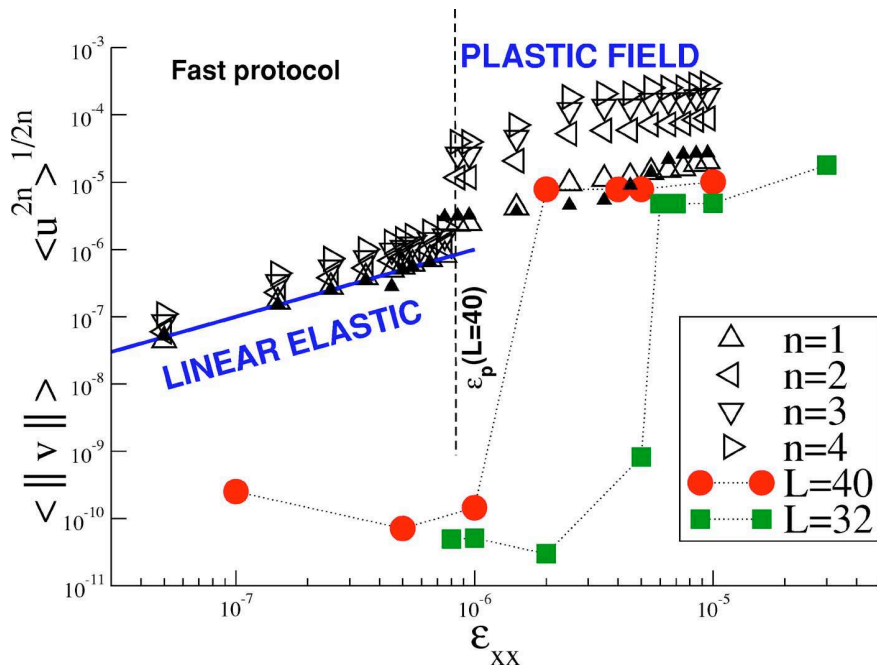


FIG. 2. (Color online) Different moments of nonaffine displacement field $\langle u^{2n} \rangle^{1/2n}$ as a function of the imposed strain ϵ_{xx} for systems of $L=40$ obtained by means of the fast (open triangles) and the slow (full triangles) quench protocol. Both protocols show very similar results. The bold line on the left indicates the linear slope $\langle u^{2n} \rangle^{1/2n} \propto \epsilon_{xx}$. The vertical dashed line marks the limit of elastic response $\epsilon_p(L) \approx 10^{-6}$ for $L=40$. Also given is the residual plastic displacement field $\langle \|u\| \rangle$ (obtained by reverse deformation back to the original macroscopic shape) for $L=40$ and $L=32$ (full symbols). Residual fields below 10^{-9} are due to numerical inaccuracies, and the field can be considered as reversible. The sudden rise at ϵ_p for $L=40$ corresponds nicely to the jump of the moments $\langle u^{2n} \rangle^{1/2n}$. Note that the plasticity threshold ϵ_p depends strongly on the system size.

the “true” value of the elastic coefficients, obtained by computing (by means of the usual Kirkwood expression²) the incremental stress $\bar{\sigma}_{\alpha\beta}$ (Greek indices referring to cartesian coordinates) *after* the relaxation that introduces the nonaffine part of the displacement field.

The Lamé coefficients are then obtained from the standard formulas $\bar{\sigma}_{xx} = (\lambda + 2\mu)\epsilon_{xx}$ and $\bar{\sigma}_{yy} = \lambda\epsilon_{xx}$ for a deformation

tensor that has only an ϵ_{xx} component (ϵ_{xx} is here the global deformation imposed on the sample). For larger systems, we obtain $\mu \approx 15$ and $\lambda \approx 47$. Hence, we find that the true values of λ and μ differ considerably from the Born estimates, which indicates the importance of nonaffine displacements in determining the stresses in the material. This contribution tends to lower the shear modulus μ and to increase the co-

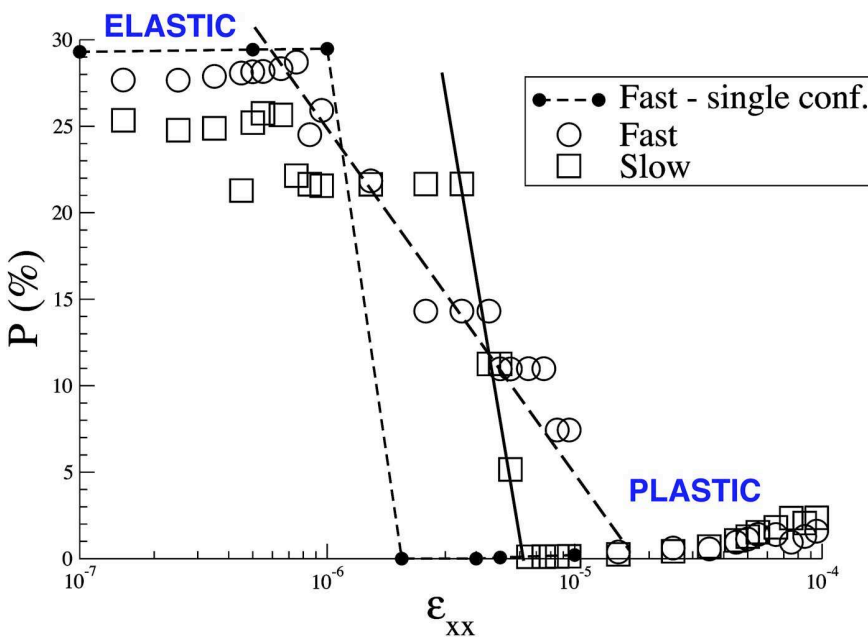


FIG. 3. (Color online) Participation ratio of the nonaffine displacement field in a 3D system containing 62 500 particles ($L=40$), as a function of the uniaxial strain ϵ_{xx} for both fast and slow quench protocols averaged over eight and five configurations, respectively. The given lines are guides to the eye.

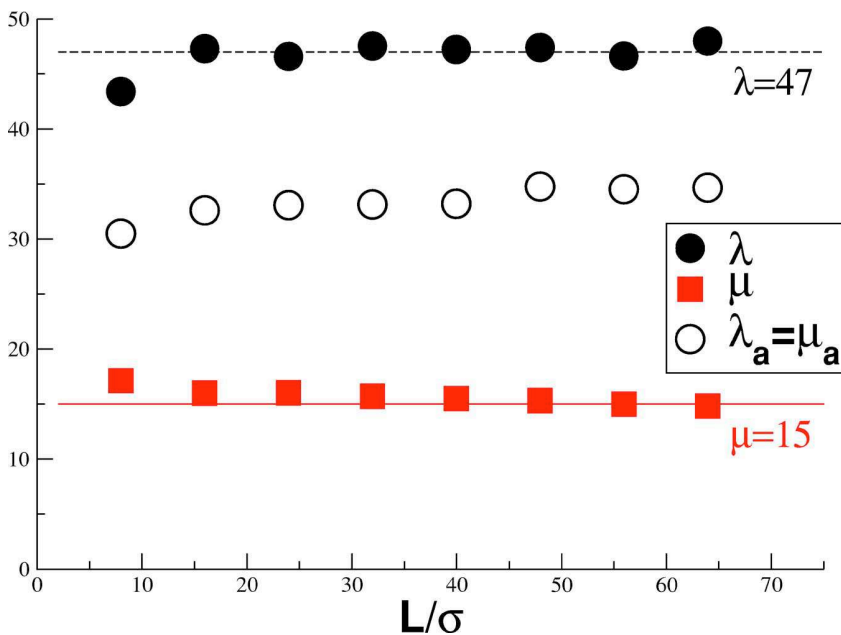


FIG. 4. (Color online) Lamé coefficients λ (spheres) and μ (squares) vs system size L . Full symbols correspond to the direct measurement using Hooke's law; open symbols are obtained supposing *affine* deformations (Born term). The effect of system size is weak. The coefficients relying on a negligible nonaffine field differ by a factor as large as 2 from the true ones. Clearly, a calculation taking into account the nonaffine character of the displacement is necessary for disordered systems.

efficient λ . From the measured values of λ and μ we get a bulk compression modulus $K = \lambda + 2\mu/d \approx 57$, a Young's modulus $E = 8K\mu/(3K + \mu) \approx 37$, and a Poisson's ratio $\nu = (3K - 2\mu)/2(3K + \mu) \approx 0.4$.⁵ Remarkably, as well as for 2D systems, the bulk modulus K would be correctly predicted by the Born calculation. This means that the nonaffine part of the deformation does not contribute significantly to the increment in the *isotropic* pressure under compression or traction, but is mainly associated with shear deformations. (The discussion of Fig. 6 below will elucidate this point.) Such a situation would be natural in high-pressure systems, in which the repulsive inverse power part of the potential dominates the interaction and compression can be accommodated by an affine rescaling of all coordinates. It is, however, less expected in our low-pressure systems.

D. Correlations in the nonaffine displacement field

The preceding results call for a more thorough analysis of the correlations of the nonaffine displacement field, which apparently cannot be neglected for macroscopic quantities and should therefore be even more relevant for finite wavelength properties.

Following Refs. 1 and 2, the nonaffine correlation field can be analyzed by computing the correlation function $C(r) \equiv \langle u(r_i)u(r_j) \rangle$. [The averages are taken over all pairs of monomers (i, j) being a distance r apart.] As can be seen in Fig. 5(a), a decay over a typical length of 23 particle sizes is observed (bold line), before the correlation function exhibits a *negative* tail. The 2D case included for comparison shows qualitatively similar behavior. The anticorrelation can be associated visually in two dimensions with the solenoidal character of the nonaffine displacement field.^{1,2} The organization of the nonaffine deformation in "vortices" is less obvious in

three dimensions as manifested by the about-seven-times-weaker amplitude of the negative tail.

That the displacement field is, indeed, correlated over a size $\xi \gg \sigma$ (as indicated by the direct visualization of Fig. 1) is further clarified in Fig. 5(b). Here we consider the systematic coarse graining of the displacement field $U_j(b) \equiv 1/N_j \sum_{i \in V_j} u(r_i)$ of all N_j beads contained within the cubic volume element V_j of linear size b .² In the figure, we have plotted the (normalized) correlation function $B(b) \equiv [\langle U_j(b)^2 \rangle / \langle u^2 \rangle]^{1/2}$ versus the size of the coarse-graining volume element b (normalized by L). For both 2D and 3D systems we find an *exponential* decay. It is well fitted by the characteristic scales $\xi \approx 23$ for three dimensions and $\xi \approx 42$ for two dimensions. Apparently, ξ is similar to the distance where $C(r)$ becomes anticorrelated. Note that the total nonaffine displacement field of the box must vanish—since the center of mass of the system is fixed—and therefore $B(b) \rightarrow 0$ for $b/L \rightarrow 1$. This sum rule explains the curvature in the data and the sharp cutoff on the right-hand side of the figure.

More systematically, the displacement field can also be investigated in Fourier space $U(\underline{k}) \equiv \sum_{i=1}^N u(r_i) \exp(i\underline{k}r_i)$, where the wave vectors \underline{k} must be chosen commensurate with the periodic simulation box. Apart the normalization factor $1/N_j$, this is close to the coarse graining of the displacement field over a volume element. We can demonstrate now that the nonaffine displacement field in three dimensions is, indeed, of a predominantly *solenoidal* nature. This has been anticipated by our previous studies on 2D systems¹ and by the values of the elastic moduli μ and K discussed in Sec. III C. More quantitatively, the transverse and longitudinal contributions to the displacement field can be numerically obtained by computing $T(\underline{k}) \equiv -(1/k^2) \underline{k} \wedge [\underline{k} \wedge U(\underline{k})]$ and $L(\underline{k}) \equiv (1/k^2) \underline{k} [\underline{k} U(\underline{k})]$. Obviously, $U = T + L$, $\underline{k} U = \underline{k} L$, $\underline{k} \wedge U = \underline{k} \wedge T$ and $\underline{k} T = \underline{k} \wedge L = 0$. The norms of these quantities, for instance,

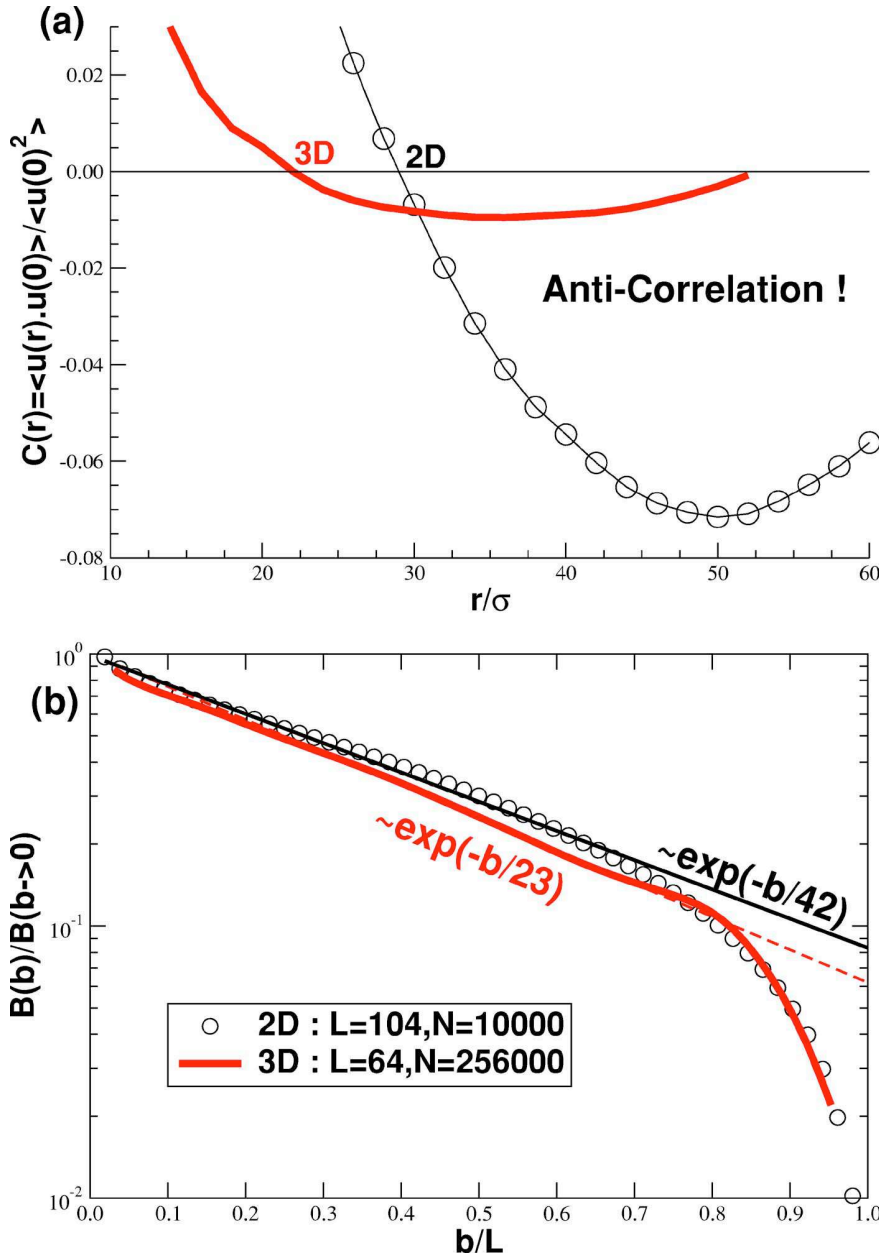


FIG. 5. (Color online) Characterization of the nonaffine deformation field in 2D (open spheres) and 3D (bold lines). The 3D sample corresponds to a system containing 256 000 particles ($L = 64$). Note that the “fast” quench protocol and the “slow” quench protocol (not shown here) give identical results. Data from Ref. 1 for a 2D system of linear size $L = 104$ is shown for comparison: (a) $C(r)$ as a function of the distance between pairs of beads r . Note the *negative*—although weak—correlation of the 3D correlation function for $r > 23\sigma$. (b) The (normalized) magnitude $B(b)$ of the nonaffine field averaged over a volume element of lateral size b is traced as a function of b/L . The correlations decay with a characteristic length $\xi = 23$ for 3D and $\xi = 42$ for 2D, respectively.

$$k^2 S_T(k) \equiv \frac{k^2}{N} \langle \| \underline{T}(k) \|^2 \rangle = \frac{1}{N} \left\langle \left\| \sum_i \underline{k} \wedge \underline{u}(r_i) \exp(i\mathbf{k} \cdot \underline{r}_i) \right\|^2 \right\rangle \quad (2)$$

and similarly for the longitudinal part $k^2 S_L(k)$, are the Fourier transforms of $\nabla \wedge \underline{u}$ and ∇u . They are plotted in Fig. 6 as functions of $\lambda = 2\pi/k$. Note that all data points in this figure, obtained for different system sizes, collapse well for wavelengths corresponding to the nonaffine displacement regime, $\lambda < \xi$. Note that the longitudinal contribution (bottom data) is about 10 times smaller than the transverse one. This corroborates the predominantly solenoidal nature of the reversible nonaffine displacement field. Moreover, we find that $k^2 S_T(k)$ is more or less constant while $k^2 S_L(k)$ decreases weakly.

Since \underline{T} and \underline{L} are orthogonal this yields the algebraic relation $1/N \langle \| \underline{U}(k) \|^2 \rangle = S_T(k) + S_L(k) \approx S_T(k) \propto 1/k^2$ for the total fluctuations, and large k . This confirms that spatial correlations are long range.

Unfortunately, for larger λ the statistics deteriorate because of the smaller number of wave vectors that can be considered. Our data may suggest that $S_T(k)$ increases for $\lambda > \xi$; however, new data with larger boxes and with better statistics is warranted to confirm this. The Fourier transform is thus not the best way to determine accurately a characteristic length in this case. However, the three methods compared here give complementary results. They all agree with the existence of long-range correlations in the 3D nonaffine reversible displacement field at small imposed external strain, with a characteristic mesoscopic size ξ .

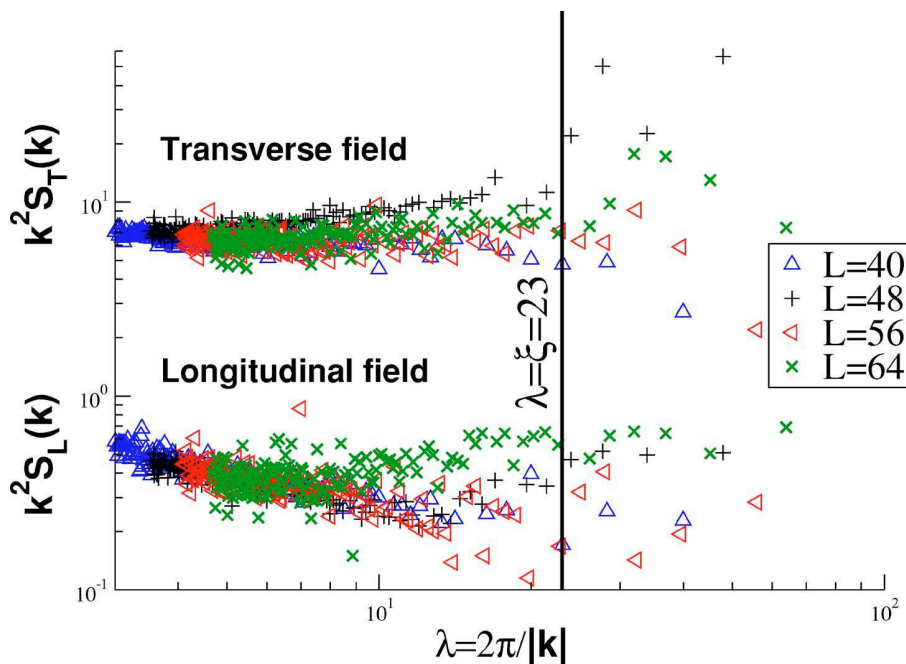


FIG. 6. (Color online) The squared amplitudes of the Fourier transforms $k^2 S_L$ and $k^2 S_T$ for the div (lower data) and curl (upper data) of the nonaffine deformation field [see Eq. (2)] plotted as functions of the wave length $\lambda = 2\pi/\|k\|$. Different system sizes have been included to demonstrate that S_L and S_T are system size independent for small λ . Note that the statistics deteriorates for large λ .

IV. SELF-AVERAGING OF THE RESPONSE TO A POINT FORCE

In two dimensions, we showed previously³ that the deviations from continuum elasticity at small scales could be revealed as well by studying the response of the system to a localized force. The same effect is illustrated for three dimensions in Fig. 7. This plot is obtained as follows. A small force is applied to the particles contained in a small region of space (sphere of diameter 4). The force is applied in the z direction, and its magnitude is chosen small enough to remain in the (linear) elastic region.²⁵ In order to maintain

global force balance, the system has periodic boundary conditions in the x and y directions, but is immobilized by two fixed walls in the z direction. The dimensions of the simulation cell, which contains $N=165\,000$ particles, are $L_z \approx 105$ in the z direction and $L_x=L_y \approx 40$ in lateral directions. The Kirkwood stress tensor is then computed for small rectangular boxes of fixed size (3, 3, 5) centered at (x, y, z) .^{3,16,25} Those boxes are displaced in all the material by unit steps of one in the three directions. For each step, the six components of the stress tensor are calculated and averaged on a statistical ensemble of 200 configurations. Such an ensemble is obtained by taking 10 independent configurations and, for

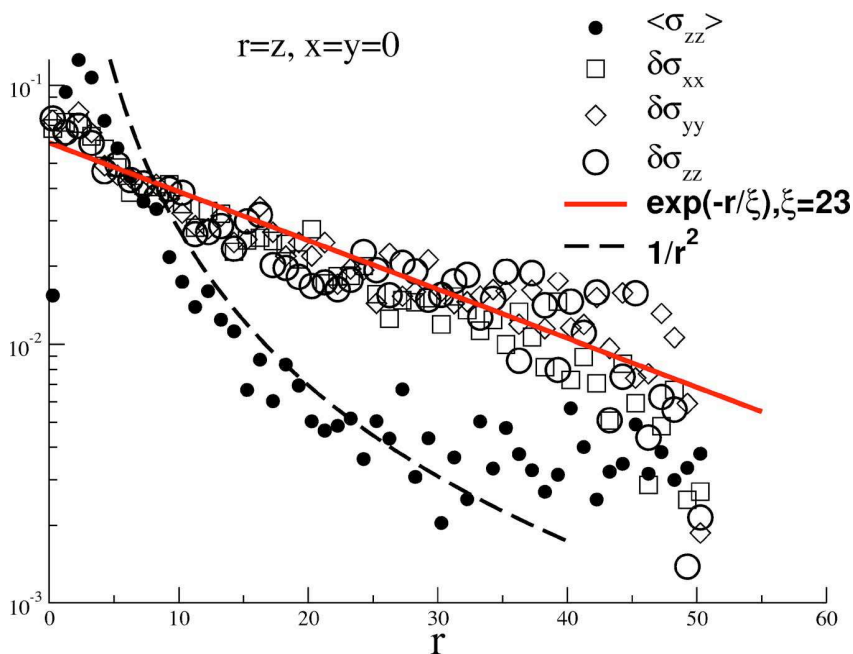


FIG. 7. (Color online) Comparison of the incremental stress fluctuations $\delta\sigma_{\alpha\beta} \equiv ((\sigma_{\alpha\beta}^2) - \langle\sigma_{\alpha\beta}\rangle^2)^{1/2}$ with the mean vertical component of normal stress $\langle\sigma_{zz}\rangle$, for volume elements along the vertical line ($r=z$, $x=y=0$). The mean stress decreases essentially as $1/r^2$, as expected (without logarithmic corrections) in three dimensions for positions far from the source and the fixed walls. (Note that $\langle\sigma_{zz}\rangle$ has to decrease less rapidly close to the walls, $r \approx L/2$.) In contrast, the fluctuations decay exponentially over the whole available system. The characteristic length scale is similar to the size $\xi \approx 23\sigma$ of the correlated nonaffine displacements.

each configuration, by changing the position of the point source within the sample, reindexing the configuration in such a way that the origin of the source still is placed in the midplane, equally distant from the two fixed walls. In the absence of the external force, the local stresses in amorphous systems are usually nonzero (“quenched stresses”). The relevant quantity that defines the response to an external force are therefore the *incremental*, rather than total, local stress tensor. Once such a calculation is completed, the quantity of interest is the fluctuations of the incremental stress tensor in the statistical ensemble.³

In Fig. 7, both the average value and the fluctuations of the stress tensor are shown. The average response is compared to the prediction of continuum elasticity, which appears to be perfectly obeyed *on average*, even very close to the source. This average response exhibits the $1/r^2$ decay characteristics of the Green’s function of classical elasticity in three dimensions. However, up to length scales of 50 the fluctuations are considerably larger than the average value of the stress. The fluctuations, on the other hand, decay *exponentially* away from the source, with a characteristic length 23—the same value as obtained from the correlation functions discussed in Sec. III. In fact, the *relative* stress fluctuations, for instance, $\delta\sigma_{zz}/\langle\sigma_{zz}\rangle$, scale like $\exp(-r/\xi)r^2$ and show nonmonotoneous behavior (not shown). They *increase* first up to 2ξ (due to the decreasing mean stress), but decrease ultimately exponentially. Hence, self-averaging of the noisy signal within each configuration occurs on distances set again by ξ . Unfortunately, our simulation boxes are yet too small to more clearly illustrate the exponential decay of the relative noise for $r \gg 2\xi \approx 50$.

V. LOW-FREQUENCY EQUILIBRIUM VIBRATION MODES

We turn now to the determination of low-frequency vibration modes. These were determined from a direct diagonalization of the dynamical matrix, using a modified version of the PARPACK package.²⁹ For a periodic cubic system described by classical elasticity, the structure of the low-frequency end of the spectrum is well known. Each mode is characterized by a wave vector $\mathbf{k}=(2\pi/L)(l,m,n)$. Transverse (longitudinal) have frequencies $\omega=c_T k$ (resp. $\omega=c_L k$), where the sound velocity is given by $c_T=\sqrt{\mu/\rho}\approx 4.2$ (resp. $c_L=\sqrt{(\lambda+2\mu)/\rho}\approx 8.9$). As a result, the modes should have well defined degeneracies. For example, the lowest lying mode $(\pm 1, 0, 0)$ should have 12-fold degeneracy, corresponding to the two transverse polarizations for the six wave vectors of length $2\pi/L$. The second frequency has degeneracy 24, and so on. In our previous analysis of 2D systems,¹ we found that this degeneracy of the low-frequency modes was lifted for small systems sizes.

Our results for the low-frequency modes of 3D systems are shown in Fig. 8. The plot of the rescaled and averaged frequencies $\langle y \rangle = \langle (\omega L / 2\pi c_T)^2 \rangle$ as a function of mode number p [Fig. 8(a)] clearly demonstrates that only large systems, containing at least 32 000 particles ($L=32$), show the expected degeneracies and the associated steplike behavior.³⁰ For the largest systems (lateral size 64), however, the dis-

creteness of the low-frequency spectrum is well apparent, typically up to the fourth eigenfrequencies. In view of the large value of c_L compared to c_T ($c_L \approx 2.1c_T$ in our system), we have concentrated on the analysis of transverse modes. Longitudinal modes enter only at higher frequencies and are mixed with shorter wavelength transverse modes, making their contribution more difficult to identify. If we take as a criterion the existence of a gap separating the first 12 eigenfrequencies from the rest of the spectrum, it appears that the minimum size for applying continuum elasticity is comprised between $L=16$ and $L=32$.

This analysis can be refined using a scaling plot of the mode frequencies as a function of the “theoretical” wavelength or, more precisely, the wavelength of the elastic wave that would appear in the spectrum with this mode number according to elastic theory. Figure 8(b) is constructed by averaging, for each size, the frequencies that correspond to the first elastic mode in elastic theory (e.g., the first 12 frequencies are averaged to obtain the lowest frequency point, the next 24 for the second point, and so on). The resulting frequency, divided by the value expected from elastic theory, is plotted as a function of wavelength. Note that all data points collapse on the same master curve irrespective of the box size L . Clearly, when the wavelength is lower than the self-averaging length, deviations from elastic theory become significant, whatever the size of the system. This estimate for the size of elastic inhomogeneity is therefore in fair agreement with those obtained in Secs. III and IV from the analysis of the linear response to an external load.

VI. DENSITY OF VIBRATIONAL STATES

The (normalized) density of vibrational states (DOS) of a 3D solid may be defined by $g(\omega)=(1/3N)\sum_{p=1}^{3N}\delta(\omega-\omega_p)$ with ω_p being the harmonic eigenfrequency corresponding to the mode number p . Hence, for small systems (of order of 10^3 beads) one can compute the complete DOS from the eigenfrequencies extracted by exact diagonalization of the dynamical matrix, just as we have done in Sec. V. Obviously, for systems containing about 10^5 particles, the number of modes one may compute is rather limited. From the 100 modes we have presented in Fig. 8, one estimates roughly $\omega_p^2 \propto p^\alpha$ with $\alpha \approx 1$. Hence, the DOS increases approximately linearly, $g(\omega) \propto \omega^{2/\alpha-1} \approx \omega$, for small ω .

Following standard procedures,²² we have instead obtained $g(\omega)$ by Fourier transformation of the velocity autocorrelation $\langle \underline{v}(t)\underline{v}(0) \rangle$. In contrast to the previous sections, we consider here configurations at finite, yet very low temperatures T . For the data presented in Fig. 9 we have used $T=10^{-4}$, which is three orders of magnitudes below the glass transition.²⁵ We start with quenched configurations at $T=0$, which we subject to a Maxwell velocity distribution. Following a thermalization phase of $\delta t=10^3\tau$, the velocity correlation function is sampled over $\delta t=100\tau$. Different temperatures have been checked, and we have verified that the DOS becomes temperature independent at low T (not shown). As can be seen from Fig. 9, our results become rapidly system-

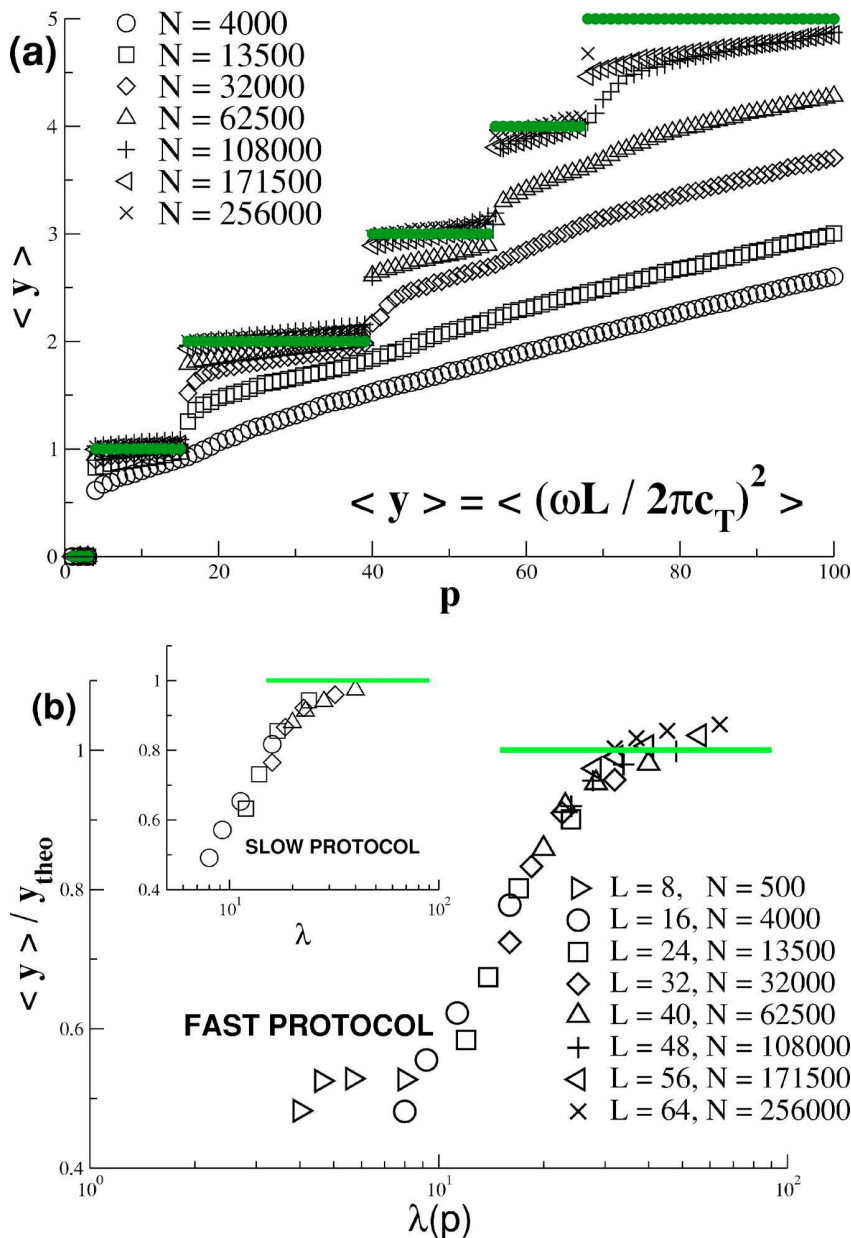


FIG. 8. (Color online) Rescaled and averaged equilibrium vibration modes $\langle y(p) \rangle$ in the low-frequency limit: (a) The first 100 modes are given as a function of the mode number p . The horizontal lines correspond to the results expected from macroscopic elasticity. Besides the obvious Goldstone modes ($p=1,2,3$), all frequencies are finite. Frequencies of small systems are systematically too low. (b) Plotting the same frequencies rescaled by the corresponding continuum theory prediction y_{theo} as a function of the expected wavelength $\lambda(p) = 2\pi/|k|$ yields a perfect data collapse for all L . The crossover to continuum behavior (horizontal line) takes place, as expected, at the self-averaging length $\lambda \approx \xi$. The frequencies decrease systematically with smaller λ .

size independent for large frequencies $\omega \gg c_{T,L} 2\pi/L$. (Only ω values corresponding to wave vectors k compatible with the box size are physically acceptable in the continuum limit. The corresponding finite size effects at low frequencies can be seen on the left-hand side of Fig. 9.)

In linear coordinates, $g(\omega)$ is roughly symmetric around its maximum at $\omega \approx 14.3$ and may be very crudely described as linear for small ω in agreement with the estimate from Fig. 8 described above and the dashed-dotted line indicated in the main panel of Fig. 9. Note that the maximum is slightly smaller than the Debye frequency $\omega_D = [18\rho\pi^2/(1/c_L^3 + 2/c_T^3)]^{1/3} \approx 18.3$ for our systems. (The Debye frequency is, in turn, smaller than the frequency $c_T 2\pi/\sigma \approx 26.4$ associated with a wavelength of monomer size.) The log-log plot presented in the main figure shows

various frequency regimes. For very small frequencies, our data are in agreement with Debye's prediction $g_D(\omega) = 3\omega^2/\omega_D^3$ (dashed line). The DOS increases more rapidly than with frequency up to $\omega_T = c_T 2\pi/\xi \approx 1.1$ —corresponding to a wave vector given by the self-averaging length—where $g(\omega)$ has power-law slope of exponent 2 (bold line). This can be more clearly seen in the inset featuring the enigmatic Boson peak. Apparently, the width of this peak is well described by ω_T and the frequency $\omega_L \approx 2.3$ for the corresponding longitudinal wave. Hence, the Boson peak is fixed by the self-averaging length and marks the crossover between the continuum elastic behavior (dashed line) and the nonaffine displacement field regime, where $g(\omega) \propto \omega$ (dashed-dotted line), at larger ω and smaller wave length λ . Since continuum theory overestimates the frequencies for $\lambda \ll \xi$ (see

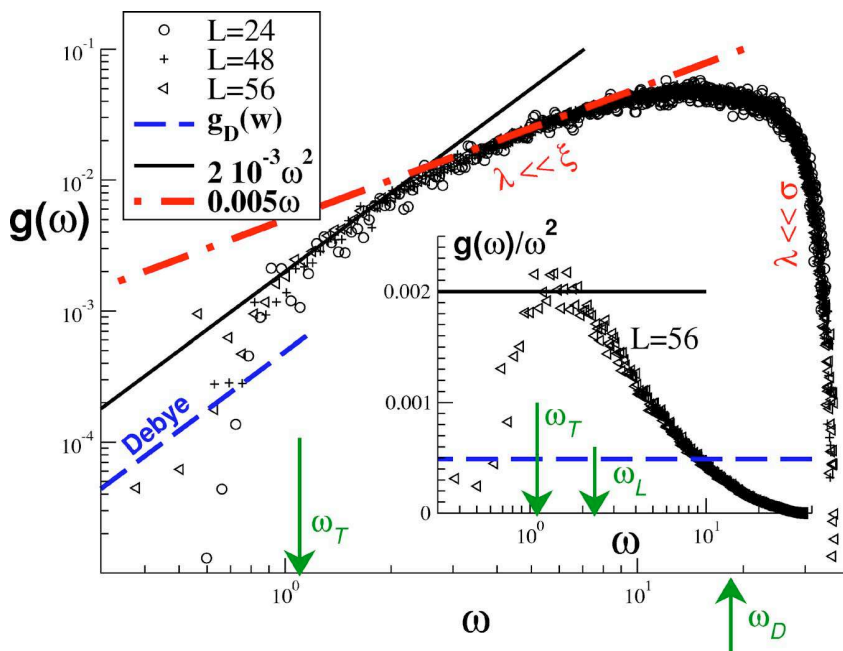


FIG. 9. (Color online) Density of states $g(\omega)$ for 3D amorphous systems of different system sizes L . The lines indicate three power-law slopes, the dashed one being the Debye prediction $g_D(\omega)$ calculated from the known sound velocities. The dashed-dotted linear relation corresponds to the non-affine displacement field regime ($\lambda \ll \xi$). Also given are the characteristic frequencies $\omega_{L,T} = c_{L,T}2\pi/\xi$ associated with the self-averaging length ξ and the Debye frequency $\omega_D \approx 18.3$. Larger frequencies correspond, in fact, to vibrations on very small scales, $\lambda \ll \sigma$. Inset: $g(\omega)/\omega^2$ vs ω for $L=56$. Note that ω_T and ω_L correctly describe the position and width of the boson peak.

also Fig. 8), this implies an excess of modes at smaller frequencies. Apparently, these modes are shifted to the edge of the nonaffine regime.

VII. CONCLUSION

We have investigated the approach of the continuum limit for elastic properties of 3D amorphous systems and compared our computational results to our previous work on similar 2D systems. The results are extremely similar in both cases and can be summarized as follows.

The elastic constants estimated using the Born formulas are not accurate even at zero temperature, therefore revealing the importance of the nonaffine component of the deformation field. This nonaffine deformation field, which mostly affects the shear response (as compared to compressibility), is correlated over intermediate distances of the order of 23 interatomic distances in our case. This correlation length is significantly smaller than in two dimensions, in agreement with the findings of Rossi *et al.*,²⁰ but implies that rather large samples should be used to discuss elastic or vibrational properties of 3D systems as well. By considering the Fourier transformation of solenoidal and longitudinal part of the non-affine field, we have demonstrated (Fig. 6) that the 3D non-affine field is mostly rotational in nature, in agreement with the visual impression of snapshots. The response to a δ -force perturbation allowed us to measure the self-averaging of the noisy response within a configuration. The stress fluctuations decay exponentially with distance from the source with a self-averaging length ξ similar to the correlation length of the nonaffine field. The nice agreement of all estimations of ξ is the first central result of this study.

Vibrational modes are obviously strongly affected by the existence of elastic heterogeneities and cannot be predicted

using elastic theory if their wavelength is too small. From our scaling analysis [Fig. 8(b)], it appears that the frequencies are *smaller* than expected from continuum theory, therefore implying an excess of modes in the low-frequency region compared to the Debye prediction. This excess has been analyzed in Fig. 9 showing the density of vibrational states. It demonstrates that the Boson peak is located at the edge of the nonaffine displacement field and is thus merely a consequence of the inapplicability of the continuum theory at $\lambda \ll \xi$. That both position and width of the peak are given by the self-averaging length ξ is our second central result.

The focus of this work has been primarily on the *linear elastic* behavior of amorphous solids. Our preliminary study of larger (uniaxial) deformations that go beyond the elastic limit indicates that plastic events are rather localized individual events characterized by a very low participation ratio. In the recent work,¹⁸ de Pablo and co-workers pointed out the possibility of *regions of negative shear modulus* in quenched amorphous systems—such regions being stabilized by the “normal” material in which they are embedded. The typical size of these regions is much smaller than the size for elastic inhomogeneities discussed in this work, implying they are more likely to be linked to elementary rearrangements taking place at the onset of plastic deformation, which usually imply small numbers of particles,^{9–12,28} or even localization along a shear band.^{13,14} Such a difference in elastic and plastic deformations was also observed for 2D systems in Ref. 9.

The general picture that emerges is, therefore, that of a hierarchy of length scales. Disorder at the level of a few atomic distances can be interpreted as implying the existence of regions with negative moduli, which will give rise to plastic yield. On a larger scale, this disorder gives rise to strong nonaffine displacement fields in elementary deformations. Finally, convergence to standard continuum properties is

obtained over length scales larger than the self-averaging length. In our analysis, carried out for a typical liquid state density and at zero temperature, ξ is found to be large, but finite. In analogy with what is found in two dimensions, we expect it to decrease with increasing density and possibly to diverge as the density is lowered and the system loses mechanical stability, as suggested in Ref. 19.

ACKNOWLEDGMENTS

During the course of this work, we had valuable discussions with A. Lemaître, C. Maloney, J. de Pablo, B. Schnell, and D. Vandembroucq. Computational support by IDRIS/France is acknowledged. F.L. was supported by the Emergence 2002 Program of the Conseil Regional Rhône-Alpes (France).

*Email: fleonfor@lpmcn.univ-lyon1.fr

- ¹J. P. Wittmer, A. Tanguy, J.-L. Barrat, and L. Lewis, *Europhys. Lett.* **57**, 423 (2002).
- ²A. Tanguy, J. P. Wittmer, F. Leonforte, and J.-L. Barrat, *Phys. Rev. B* **66**, 174205 (2002).
- ³F. Leonforte, A. Tanguy, J. P. Wittmer, and J.-L. Barrat *Phys. Rev. B* **70**, 014203 (2004).
- ⁴S. Alexander, *Phys. Rep.* **296**, 65 (1998).
- ⁵L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Theory of Elasticity* (Butterworth-Heinemann, London, 1995).
- ⁶E. Duval and A. Mermet, *Phys. Rev. B* **58**, 8159 (1998).
- ⁷V. A. Luchnikov, N. N. Medvedev, Y. I. Naberukhin, and V. N. Novikov, *Phys. Rev. B* **51**, 15569 (1995).
- ⁸G. Masciovecchio *et al.* (unpublished).
- ⁹C. Maloney and A. Lemaître, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 016001 (2004); *Phys. Rev. Lett.* **93**, 195501 (2004); A. Lemaître and C. Maloney, *J. Stat. Phys.* (to be published).
- ¹⁰M. L. Falk and J. S. Langer, *Phys. Rev. E* **57**, 7192 (1998); *Phys. Rev. B* **60**, 7062 (1999).
- ¹¹J. Y. Cavallé, J. Perez, and G. P. Johari, *Phys. Rev. B* **39**, 2411 (1989).
- ¹²A. Kabla and G. Debrégeas, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 258303-1 (2003).
- ¹³J. C. Baret, D. Vandembroucq, and S. Roux, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 195506 (2002).
- ¹⁴G. Picard, A. Ajdari, F. Lequeux, and L. Bocquet, *Phys. Rev. E* **71**, 010501(R) (2005).
- ¹⁵M. D. Ediger, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **51**, 99 (2000).
- ¹⁶I. Goldhirsch and C. Goldenberg, *Eur. Phys. J. E* **9**, 245 (2002).
- ¹⁷F. Leonforte *et al.* (unpublished).
- ¹⁸K. Yoshimoto, T. S. Jain, K. Van Workum, P. F. Nealey, and J. J. de Pablo, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 175501 (2004).
- ¹⁹M. Wyart, L. E. Silbert, S. R. Nagel, and T. A. Witten, *Phys. Rev. E* **72**, 051306 (2005); L. E. Silbert, A. J. Liu, and S. R. Nagel, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 098301 (2005); M. Wyart, S. R. Nagel, and T. A. Witten, *Europhys. Lett.* **72**, 486 (2005).
- ²⁰B. Rossi, G. Vilianni, E. Duval, L. Angelani, and W. Garber, *Europhys. Lett.* **71**, 256 (2005).
- ²¹V. A. Luchnikov, N. N. Medvedev, Yu. I. Naberukhin, and H. R. Schober, *Phys. Rev. B* **62**, 3181 (2000); H. R. Schober and C. Oligschleger, *ibid.* **53**, 11469 (1996); H. R. Schober and B. B. Laird, *ibid.* **44**, 6746 (1991).
- ²²S. V. Meshkov, *Phys. Rev. B* **55**, 12113 (1997).
- ²³P. B. Allen, W. Garber, and L. Angelani, cond-mat/0307435 (unpublished).
- ²⁴J.-L. Barrat and J.-P. Hansen, *J. Phys. (Paris)* **47**, 1547 (1987); P. N. Pusey, *ibid.* **48**, 709 (1987).
- ²⁵Additional information on technical details may be found in F. Leonforte, Ph.D. thesis, Université Claude Bernard, Lyon I (2005).
- ²⁶The jumps in the plateau value at small strains (below 10^{-6}) in Fig. 3, specifically for the slow protocol, are due to numerical inaccuracies.
- ²⁷The more gradual decay of the participation ratio, in the fast protocol case (Fig. 3), is due to ensemble averaging. It describes the probability that no jump has occurred for smaller ϵ values, and it is thus related to the *distribution* of the plastic thresholds ϵ_p from one configuration to the other. For each individual configuration, the decay of the participation ratio is more sudden and can be compared to the averaged decay in the slow protocol case, where the distribution of ϵ_p is narrower. This is, in fact, the main difference observed between the two quench protocols: the plastic threshold ϵ_p is well defined in the slow quench protocol case, but it is distributed over more than one decade for the fast quench protocol. Unfortunately, our configuration ensemble are not large enough to allow a precise computation of this distribution.
- ²⁸D. Malandro and D. J. Lacks, *J. Chem. Phys.* **110**, 4593 (1999).
- ²⁹Free software developed by R. Lehoucq, K. Maschhoff, D. Sorensen, and C. Yang, Rice University. See <http://www.caam.rice.edu/software/ARPACK/>
- ³⁰The rescaling eliminates trivial dependencies on system size and sound velocities, which are anyway expected from continuum theory. The rescaled frequencies are averaged over the ensemble of available configurations. Note that differences between the eigenfrequencies of different configurations of the ensemble are weak, however, even for small system sizes.

Inhomogeneous elastic response of silica glass

Physical Review Letters **97**, 055501 (2006)

Inhomogeneous Elastic Response of Silica Glass

F. Léonforte,¹ A. Tanguy,¹ J. P. Wittmer,² and J.-L. Barrat¹

¹Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et des Nanostructures Université Lyon I; CNRS, UMR 5586,
43 Boulevard du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex, France

²Institut Charles Sadron, CNRS, 6, Rue Boussingault, 67083 Strasbourg, France

(Received 15 December 2005; published 31 July 2006)

Using large scale molecular dynamics simulations we investigate the properties of the *nonaffine* displacement field induced by macroscopic uniaxial deformation of amorphous silica, a strong glass according to Angell's classification. We demonstrate the existence of a length scale ξ characterizing the correlations of this field (corresponding to a volume of about 1000 atoms), and compare its structure to the one observed in a standard fragile model glass. The "boson-peak" anomaly of the density of states can be traced back in both cases to elastic inhomogeneities on wavelengths smaller than ξ where classical continuum elasticity becomes simply unapplicable.

DOI: 10.1103/PhysRevLett.97.055501

PACS numbers: 61.43.Fs, 46.25.-y, 62.20.Dc, 63.50.+x

The vibrational dynamics of glasses and, in particular, the vibrational anomaly known as the "Boson peak", i.e., an excess of the low-energy density of state in glasses relative to the Debye model, have attracted considerable attention in condensed matter physics [1–3]. This anomaly is observed in Raman and Brillouin spectroscopy [4,5] and inelastic neutron scattering [6] experiments in many different systems (polymer glasses [7], silica [8], metallic glasses [9]) and the corresponding excitations are often associated with heat capacity or heat conductivity low temperature anomalies. Many interpretations of these vibrational anomalies have been put forward, and generally involve some kind of disorder generated inhomogeneous behavior [1], whose exact nature, however, is the subject of a lively debate [2–5,10]. One related question is the possibility to determine a characteristic length in the vibration modes responsible for the Boson peak in glasses [5].

In this work, we argue that the natural origin of the vibrational anomalies in "fragile" as well as "strong" glasses lies in the inhomogeneities of the elastic response at small scales, which can be characterized through the correlation length ξ of the inhomogeneous or "*nonaffine*" part of the displacement field generated in response to an elastic deformation imposed at the macroscopic scale. The existence of such a length has been suggested in a series of previous numerical studies [11–13] on two and three dimensional Lennard-Jones (LJ) systems, and is experimentally demonstrated in macroscopic amorphous solids (foams [14], emulsions [15], granulars [16], etc.). At a more microscopic level, evidence has been provided recently by UV Brillouin scattering experiments on amorphous silica [17]. Being a natural consequence of the disorder of microscopic interactions [12] the *nonaffine* displacement field is responsible, in particular, for the breakdown of Born-Huang's formulation [18] for the prediction of elastic moduli [11,19,20], and has recently been studied theoretically by Lemaître *et al.* [20] and DiDonna *et al.* [21].

In practice, however, it appears that the only practical way to quantify this effect for a given material consists in direct molecular simulations [11,12]. The present contribution extends, for the first time, the numerical analysis to a realistic model of an amorphous silica melt—a strong glass according to Angell's classification [22]. Our results are compared to a previously studied fragile reference glass formed by weakly polydisperse LJ particles in 3D [13]. Strong and fragile systems have very different molecular organization and bonding. Although the intensity of vibrational anomalies is less important in fragile systems, it is well documented in experiments [7] on polymer glasses or in simulations of Lennard-Jones systems [23]. The observation of common features points to a universal framework for the description of low frequency vibrations in glassy systems. One recent finding of particular interest is that, in these LJ systems, the Boson-peak anomaly appears to be located at the *edge* of the *nonaffine* displacement regime, its position given by the frequency associated with ξ [12]. This begs the question whether this is a *generic* result applying also to other glasses, specifically to strong glass forming materials such as amorphous silica, which is characterized by an intricate local packing [23]—believed widely to be the *specific* origin of the vibrational anomaly [2]. As in our earlier contributions, we will focus on the analysis of the *nonaffine* displacement field obtained in the *linear elastic* strain regime and the eigenmode density of states for systems at zero temperature or well below the glass transition.

The amorphous silica was modeled using the force field proposed by van Beest *et al.* [24]. (For details about this "van Beest–Kramer–van Santen (BKS)" potential; see Refs. [25].) We performed classical *NVT* molecular dynamics simulations of systems containing $N = 8016$, 24048, and 42000 atoms with density $\rho = 2.37 \text{ g/cm}^3$, in fully periodic cubic cells with sizes $L = 48.3, 69.6$, and 83.8 Å, respectively. The short ranged part of the BKS potential was truncated and shifted at a distance of 5.5 Å.

For the Coulomb part we used the Ewald method with a real-space sum truncated and shifted at 9 Å [26]. To obtain the silica glass, we first equilibrated all systems at $T = 5000$ K during 0.8 ns. An ensemble of three independent configurations was studied for each system size [27]. Next, we performed a quench from $T = 5000$ K to $T = 0$ K by decreasing linearly the temperature of the external heat bath with a quench rate of 1.8 K/ps [25]. Finally, a conjugate gradient algorithm was used to minimize the potential energy of the systems yielding $T = 0$ K configurations with hydrostatic pressure $\langle P \rangle \approx 0.4$ GPa. The static properties were checked against published results obtained with the same amorphous silica model [25].

We now describe briefly the protocol used in order to investigate the elastic behavior at zero temperature of the model glasses under uniaxial deformation (for more details, see Refs. [11,12]). The procedure consists of applying a global deformation of strain $\|\epsilon_{xx}\| \ll 1$ to the sample by rescaling all coordinates in an *affine* manner. Starting from this affinely deformed configuration, the system is relaxed to the nearest energy minimum, keeping the shape of the simulation box constant. The relaxation step releases about half of the elastic energy of the initial affine deformation and results in the displacement $\delta u(\mathbf{r})$ of the atoms relative to the affinely deformed state, defining the nonaffine displacement field. A typical field for a silica glass is presented in Fig. 1, where a 2D projection of $\delta u(\mathbf{r})$ in the plane containing the applied deformation direction is shown.



FIG. 1. Inhomogeneous part $\delta u(\mathbf{r})$ of the displacement field $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ for the imposed macroscopic uniaxial strain in elongation $\epsilon_{xx} = 5 \times 10^{-3}$ for a silica glass containing $N = 42\,000$ particles ($L = 83.8$ Å). Projection of the field is done on the $(x-z)$ plane for all particles with position \mathbf{r} close to the plane. The arrow length is proportional to $\delta u(\mathbf{r})$ and scaled by a factor of 150. The field resides in the linear elastic regime, i.e., has a magnitude varying linearly and reversibly with the applied deformation. As visual inspection shows, it is strongly spatially correlated and involves a substantial fraction of all atoms.

This procedure allows us to measure directly the elastic coefficients from Hooke's law [11], i.e., from the stress differences $\Delta\sigma_{\alpha\beta} = \sigma_{\alpha\beta}^{\text{end}} - \sigma_{\alpha\beta}^{\text{ref}}$, $\sigma_{\alpha\beta}^{\text{ref}}$ being the total stress tensor of the reference state configuration (quenched stresses), and $\sigma_{\alpha\beta}^{\text{end}}$ the one measured in the deformed configuration after relaxation. From the resulting values of the Lamé coefficients $\lambda = \Delta\sigma_{yy}/\epsilon_{xx}$ and $\mu = (\Delta\sigma_{xx} - \Delta\sigma_{yy})/2\epsilon_{xx}$ one obtains the associated transverse and longitudinal sound wave velocities, $C_T = \sqrt{\mu/\rho}$, $C_L = \sqrt{(\lambda + 2\mu)/\rho}$. In the case of the silica glass ($\lambda \approx 34.4$ GPa, $\mu \approx 37.2$ GPa, $C_T \approx 3961.4$ m/s, $C_L \approx 6774.5$ m/s), these quantities are in good agreement with data from Horbach *et al.* [25] and Zha *et al.* [28] (for silica under a density of 2.2 g/cm³, taking into account the scaling factor $(2.37/2.2)^{1/2}$ [25] inherent to the choice of a higher density).

The *linearity* of the strain dependence of both the displacement field and the stress difference $\Delta\sigma_{\alpha\alpha}$ have been verified explicitly following Ref. [12]. The *elastic* (reversible) character of the applied deformation is checked by computing the remaining residual displacement field after removing the external strain [12]. An alternative quantification of the plastic deformation is obtained by considering the participation ratio $\text{Pr} = N^{-1}(\sum_i \delta u_i^2)^2 / \sum_i (\delta u_i^2)^2$ of the noise $\delta u(\mathbf{r})$ [12]. As long as $\text{Pr} \approx 1$, all atoms are involved in the nonaffine field, while irreversible plastic rearrangements are marked by $\text{Pr} \rightarrow 0$, with only a few particles involved. A choice of $\epsilon_{xx} = 10^{-7}$ for the LJ glass with $L = 56\sigma$ and of $\epsilon_{xx} = 5 \cdot 10^{-3}$ for the silica glass were found to ensure *reversible and linear* behavior, with $20\% < \text{Pr} < 30\%$ and $25\% < \text{Pr} < 40\%$, respectively [29].

Visual inspection of the snapshot suggests that the field is strongly correlated over large distances, with the presence of rotational structures previously observed in Ref. [12] for LJ systems [30]. In order to characterize this kind of structure, we normalize the field by its second moment, i.e. $\delta u(\mathbf{r}) \mapsto \delta u(\mathbf{r}) / \langle \delta u(\mathbf{r})^2 \rangle^{1/2}$. In this way, in the linear elastic regime, it becomes independent of the applied strain and the system size [21].

Next, we study the Fourier power spectrum of the fluctuations of this normalized field. This spectrum can be described by two structure factors, $S_L(k) \equiv \langle \|\sum_{j=1}^N \mathbf{k} \cdot \delta u(\mathbf{r}_j) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j)\|^2 \rangle / N$ relative to the longitudinal and $S_T(k) \equiv \langle \|\sum_{j=1}^N \mathbf{k} \wedge \delta u(\mathbf{r}_j) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j)\|^2 \rangle / N$ relative to the transverse field component [12]. These quantities are plotted in Fig. 2 as a function of the wavelength $\lambda = 2\pi/k$, where $\mathbf{k} = k\hat{\mathbf{k}} = (2\pi/L)(l, m, n)$ with $\hat{\mathbf{k}}$ being the normalized wave vector. Brackets $\langle \cdot \rangle$ denote an average over the degeneracy set associated with λ , and over an ensemble of configurations. As expected from our study of LJ glasses [12], the longitudinal power spectrum of silica is always smaller than the transverse one. The main difference between the two materials resides in the *hierarchical progression* of the decoupling between transverse and longitudinal contributions at short wavelengths

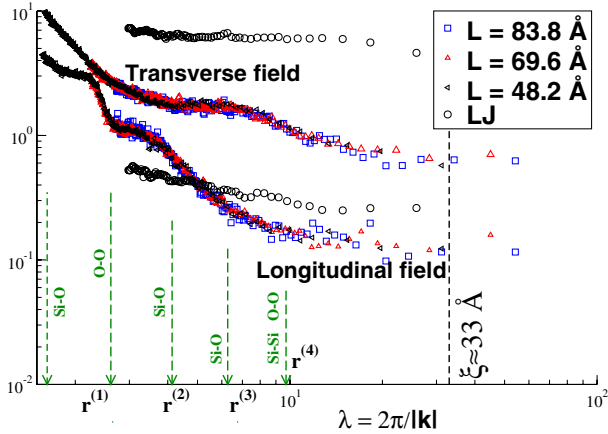


FIG. 2 (color online). Squared amplitudes of the quantities $S_L(k)$ and $S_T(k)$ (see text) for the longitudinal (bottom) and transverse contributions to the *normalized* nonaffine field $\underline{\delta u}(r)$ of silica glass at $T = 0$ K under macroscopic elongation, plotted vs the wavelength $\lambda = 2\pi/k$ (in Å). The various system sizes included demonstrate a perfect data collapse. The transverse contribution is more important for all wavelengths. The spectra become constant for large wavelengths with a relative amplitude of about 10. The spectra for a LJ glass (circles, wavelength given in beads diameters) have been included for comparison [31].

that appears in the case of the silica glass (the spectra of LJ systems being only weakly wavelength dependent). This can be traced back to the local structure of silica which is represented by arrows giving the positions of the n first neighbor shells $r_{\{\alpha-\beta\}}^{(n)}$, where $n \in [1, 4]$ and $(\alpha, \beta) \in \{\text{Si}, \text{O}\}$. Structural effects disappear at distances greater than 4–5 tetrahedral units SiO_4 , i.e. $r_{\{\alpha-\alpha\}}^{(4-5)}$ with $\alpha \in \{\text{Si}, \text{O}\}$, and the longitudinal contribution to the nonaffine displacement field becomes then about 10 times smaller than the transverse one—similar to our finding for LJ systems [12,31].

We conclude that the nonaffine displacement field is of predominantly *rotational* nature in both fragile and strong glasses, and proceed to extract a characteristic length representative of this rotational structure. Considering the coarse-grained field $\underline{U}_j(b) \equiv N_j^{-1} \sum_{i \in V_j} \underline{\delta u}(r_i)$ of all N_j particles contained within a cubic volume element V_j of linear size b , we compute the coarse-graining function $B(b) \equiv \langle \underline{U}_j(b)^2 \rangle_j^{1/2}$. As shown by Fig. 3, we find for *both* glasses an exponential decay, well fitted by the characteristic scales $\xi \approx 23\sigma$ for the fragile glass, and $\xi \approx 33$ Å, i.e., near $23 \times r_{\{\text{Si}-\text{O}\}}^{(1)}$ for the strong glass. The latter length scale has also been indicated in Fig. 2. The exponential behavior becomes more pronounced with increasing system size (not shown) which reduces the regime of the cutoff observed at large $b/L \approx 1$, which is expected from the symmetry of the total nonaffine field. [$B(b) \rightarrow 1$ for $b \rightarrow 0$ due to the normalization of the field.]

The existence of such a characteristic length scale has already been underlined in Ref. [12] for the LJ system, and

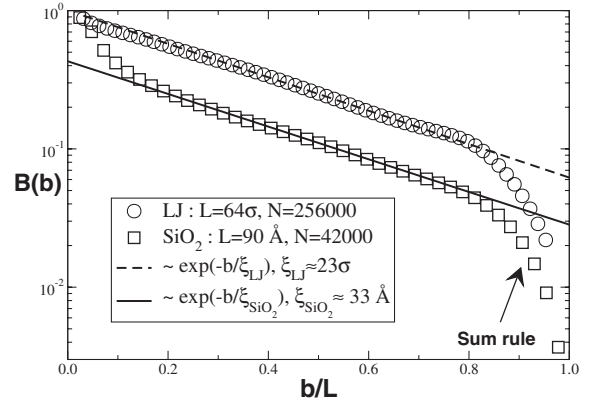


FIG. 3. Amplitude of the coarse-graining function $B(b)$ of the normalized nonaffine field averaged over a volume element of lateral size b , versus the ratio b/L , for LJ and silica (squares) systems under uniaxial elongation. Since the total displacement is zero by symmetry $B(b)$ must necessarily vanish for large $b \approx L$ (“sum rule”). For sufficiently large system sizes, which allow probing a broad $\sigma/L \ll b/L \ll 1$ region, our data demonstrates an exponential decay with characteristic length scale $\xi \approx 23\sigma$ for LJ and $\xi \approx 33$ Å for silica glasses.

has been related to the position of the Boson peak in the density of vibrational states. In order to test this assumption in the case of the silica glass, we computed the vibrational density of states (VDOS) $g(\nu)$ using the Fourier transform of the velocity autocorrelation function [25], calculated during 1.6 ns at $T = 300$ K (followed after a run of 8 ns to assure equipartition of the kinetic energy at this temperature). The VDOS is shown in the inset of the Fig. 4, and is in good agreement with results from Ref. [25]. In the main part of Fig. 4, reduced units $x = \nu \times \xi / C_T$ are used in order to plot the excess of vibrational states according to Debye’s continuum prediction, i.e. $g(x)/g_{\text{Debye}}(x)$, with ξ the previous characteristic length scales and C_T the sound velocities for transverse waves, for LJ and silica glasses. (The Debye prediction must obviously become correct for small eigenfrequencies. To access this frequency range even larger simulation boxes are needed.) This plot confirms the fact that the Boson-peak position can be well approximated by the frequency associated with the correlation length ξ of elastic heterogeneities in both LJ and silica glasses.

In summary, we have demonstrated the existence of inhomogeneous and mainly rotational rearrangements in the elastic response to a macroscopic deformation of amorphous silica. Our results are similar to the ones obtained previously for LJ glasses. The characterization of the nonaffine displacement field demonstrates the existence of correlated displacements of about 1000 particles corresponding to elastic heterogeneities of characteristic size ξ of 20 interatomic distances. The estimate of the frequency associated with this length is in good agreement with the Boson-peak position. The existence of such a characteristic length in glasses should encourage to view

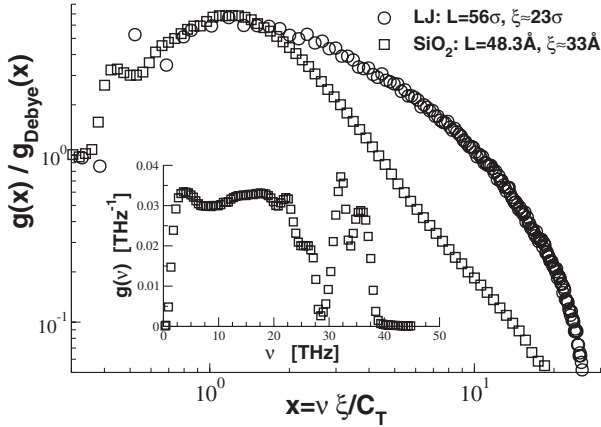


FIG. 4. Inset: VDOS $g(\nu)$ for the silica glass at $T = 300$ K. Main figure: Excess of vibrational states $g(x)$ compared to Debye's continuum model $g_{\text{Debye}}(x)$, using reduced units $x = \nu\xi/C_T$, with $C_T \approx 4.2$ (in LJ units) and $C_T \approx 3961.4$ m/s for LJ and silica, respectively, and ξ as indicated in the figure. The Boson-peak position at $x \approx 1$ is well approximated by the frequency associated with the wavelength of order ξ . As expected, the peak is more pronounced for the strong glass.

the Boson peak as a length—rather than a frequency—marking the crossover between a regime where vibrations in glasses with wavelengths larger than ξ can be well described by a classical continuum theory of elasticity, and a small wavelength regime where vibrations are strongly affected by elastic heterogeneities.

In a nutshell, the vibrational anomaly is therefore simply due to physics on scales where classical homogeneous continuum elastic theories (such as the Debye model) must necessarily break down. This leaves unanswered the important question what additional excitations are probed that produce the peak but suggests a similar description for different glass formers. Interestingly, the existence of a length scale of comparable magnitude accompanying the glass transition of liquids as been demonstrated very recently [10]. This (dynamical) length characterizes the number of atoms which have to move simultaneously to allow flow just as our (static) length ξ describes the correlated particle displacements. Since the glass structure is essentially frozen at the glass transition both correlations may be closely related, possibly such that the nonaffine displacements might be shown in future work to be reminiscent of the dynamical correlations at the glass transition.

Computer time was provided by IDRIS, CINES, and FLCHP.

- [1] See the reference lists of: V.L. Gurevich *et al.*, Phys. Rev. B **67**, 094203 (2003); J. Horbach *et al.*, Eur. Phys. J. B **19**, 531 (2001).
 [2] M. Foret *et al.*, Phys. Rev. B **66**, 024204 (2002); B. Rufflé *et al.*, Phys. Rev. Lett. **90**, 095502 (2003); E. Courtens *et al.*, J. Phys. Condens. Matter **15**, S1279 (2003).

- [3] G. Ruocco *et al.*, J. Phys. Condens. Matter **13**, 9141 (2001); O. Pilla *et al.*, Phys. Rev. Lett. **85**, 2136 (2000); P. Benassi *et al.*, Phys. Rev. Lett. **78**, 4670 (1997).
 [4] R. S. Krishnan, Proc. Indian Acad. Sci. A **37**, 377 (1953); M. Yamaguchi *et al.*, Physica (Amsterdam) **263B**, 258 (1999); B. Hehlen *et al.*, Phys. Rev. Lett. **84**, 5355 (2000).
 [5] B. Rufflé *et al.*, Phys. Rev. Lett. **96**, 045502 (2006); E. Courtens *et al.*, J. Phys. Condens. Matter **15**, S1279 (2003).
 [6] U. Buchenau *et al.*, Phys. Rev. Lett. **53**, 2316 (1984); M. T. Dove *et al.*, Phys. Rev. Lett. **78**, 1070 (1997); E. Duval *et al.*, J. Non-Cryst. Solids **235**, 203 (1998).
 [7] E. Duval *et al.*, Europhys. Lett. **63**, 778 (2003).
 [8] E. Duval *et al.*, Philos. Mag. **84**, 1433 (2004).
 [9] M. Arai *et al.*, Philos. Mag. B **79**, 1733 (1999).
 [10] L. Berthier *et al.*, Science **310**, 1797 (2005).
 [11] J.P. Wittmer *et al.*, Europhys. Lett. **57**, 423 (2002); A. Tanguy *et al.*, Phys. Rev. B **66**, 174205 (2002).
 [12] F. Léonforte *et al.*, Phys. Rev. B **72**, 224206 (2005).
 [13] A LJ pair potential $U_{ij}(r) = 4\epsilon((\sigma_{ij}/r)^{12} - (\sigma_{ij}/r)^6)$ for slightly polydisperse beads is used with σ_{ij} uniformly distributed between 0.8σ and 1.2σ . All LJ data presented in this Letter refer to a fixed density $\rho\sigma^3 = 0.98$ corresponding to a hydrostatic pressure $\langle P \rangle \approx 0.2$ at zero temperature. See Ref. [12] for details concerning the simulation protocol.
 [14] G. Debrégeas *et al.*, Phys. Rev. Lett. **87**, 178305 (2001).
 [15] M. Falk and J. Langer, Phys. Rev. E **57**, 7192 (1998).
 [16] C. Goldenberg *et al.*, Phys. Rev. Lett. **96**, 168001 (2006); **96**, 189902 (2006).
 [17] G. Masciovecchio *et al.*, "Evidence for a New Nano-Scale Stress Correlation in Silica" (to be published).
 [18] K. Huang, Proc. R. Soc. A **203**, 178 (1950); M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Clarendon Press, Oxford, 1954).
 [19] J. F. Lutsko, J. Appl. Phys. **65**, 2991 (1989).
 [20] A. Lemaître and C. Maloney, cond-mat/0410592.
 [21] B. A. DiDonna and T. C. Lubensky, Phys. Rev. E **72**, 066619 (2005).
 [22] C. A. Angell, Science **267**, 1924 (1995).
 [23] W. Kob and K. Binder, *Glassy Materials and Disordered Solids* (World Scientific Publishing, Singapore, 2005).
 [24] B. W. H. van Beest *et al.*, Phys. Rev. Lett. **64**, 1955 (1990).
 [25] K. Vollmayr, W. Kob, and K. Binder, Phys. Rev. B **54**, 15808 (1996); J. Horbach, W. Kob, and K. Binder, J. Phys. Chem. B **103**, 4104 (1999).
 [26] We use the implementation in the LAMMPS code described in S. J. Plimpton, J. Comput. Phys. **117**, 1 (1995).
 [27] The sample to sample variations of all properties discussed in this study were found to be small. This is expected since all quantities are self-averaging and $\xi \approx 33 \text{ \AA} \ll L$.
 [28] C.-S. Zha *et al.*, Phys. Rev. B **50**, 13105 (1994).
 [29] The linear elastic regime for amorphous silica is much broader (higher plasticity threshold).
 [30] The affine part of the displacement field, $\underline{\epsilon} \cdot \underline{r}$, depends trivially on the bead position within the simulation box. As may be seen from Fig. 1, the nonaffine part does *not*.
 [31] In the vicinity of $k = 1\xi$ the magnitude of the plotted function is expected to be of order $\rho\xi$, where ρ is the number density and ξ the correlation length of the field. This explains the difference in magnitude between the two systems.

**Plastic response of a 2D Lennard-Jones amorphous solid :
Detailed analysis of the local rearrangements at very slow
strain-rate**

European Physical Journal E **20**, 355-364 (2006)

Plastic response of a 2D Lennard-Jones amorphous solid: Detailed analysis of the local rearrangements at very slow strain rate

A. Tanguy^a, F. Leonforte, and J.-L. Barrat

Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures, Université Lyon 1, CNRS, UMR 5586 Domaine Scientifique de la Doua, F-69622 Villeurbanne cedex, France

Received 24 March 2006 /

Published online: 24 July 2006 – © EDP Sciences / Società Italiana di Fisica / Springer-Verlag 2006

Abstract. We analyze in detail the atomistic response of a model amorphous material submitted to plastic shear in the athermal, quasi-static limit. After a linear stress-strain behavior, the system undergoes a noisy plastic flow. We show that the plastic flow is spatially heterogeneous. Two kinds of plastic events occur in the system: quadrupolar localized rearrangements, and shear bands. The analysis of the individual motion of a particle shows also two regimes: a hyper-diffusive regime followed by a diffusive regime, even at zero temperature.

PACS. 61.43.Er Other amorphous solids – 62.20.-x Mechanical properties of solids – 62.20.Fe Deformation and plasticity (including yield, ductility, and superplasticity)

1 Introduction

During the last two decades, a large number of numerical studies [1–25] has been devoted to the peculiar mechanical response of amorphous (disordered) materials. This keen interest can be related to the recent synthesis of metallic amorphous glasses [26] whose mechanical properties compare very favorably to those of crystals with similar compositions [1, 26–30]. More generally, many “soft” materials (foams [31–38], granular packings [39–42], pastes [43–45]), are also characterized by a disordered microscopic structure, and their mechanical and rheological properties are associated with deformations of this structure. They can be studied either as mesoscopic analogs of “hard” glasses, or in many cases for the intrinsic interest of their rheological properties.

Both the elastic and plastic response of amorphous materials are currently studied, numerically and experimentally. In the elastic limit, numerical investigations on model materials (Lennard-Jones glasses) have shown the essential role of a non-affine contribution to the displacement field. This contribution, which vanishes in a standard, homogeneous elastic material, is organized in rotational structures on a mesoscopic scale [2–8]. These rotational structures store a substantial part of the elastic energy, and are responsible for the low value of the measured shear modulus [3, 6, 8].

On the onset of plastic, irreversible deformation, important changes are observed in the non-affine displacement field. In contrast to the case of plasticity in crystals, the microscopic description of plasticity in amorphous materials is still incomplete and controversial [1, 11, 12, 46]. Some points are now well established. When the behavior becomes irreversible, that is after a “spinodal” limit has been reached by the system at mechanical equilibrium [13], the deviation from the affine response becomes localized [5, 7, 9]. This deviation was identified first by Argon [31] and described by Falk *et al.* [12] in terms of Shear Transformation Zones (STZ). These STZ have been considered for a long time as elementary processes for a mean-field treatment of the visco-plastic behavior of foams and emulsions. In the case of foams, these local rearrangements are associated with T1 events [31–37], while a precise identification of these rearrangements in molecular glasses (like the metallic glasses, for example) is still a matter of debate [29]. Experimentally, at a larger scale, the plastic flow of these disordered dense systems gives rise to a heterogeneous-flow behavior, where a large shear band coexists often with a frozen region [43–45, 39, 27, 28]. Theoretically, it has been shown, using mesoscopic numerical models [23–25] with long-range elasticity, that individual plastic events (like the STZ) can concentrate statistically to create large-scale fragile zones where the deformation of the system takes place. However, a multiscale description including a realistic description of the local plastic events is still lacking, and the present mesoscopic models

^a e-mail: atanguy@lpmcn.univ-lyon1.fr

are based on empirical assumptions for the occurrence and the shape of the local plastic rearrangements.

In this paper, we study in detail the local plastic rearrangements occurring in a model Lennard-Jones glass submitted to a quasi-static shear, at zero temperature. We first identify the elementary plastic processes, and there spatio-temporal statistical correlations. This part of our work is closely related to a recent study by Lemaître and Maloney [6,7], and our results are consistent with their observations, while not described in the same way. We then study the diffusive behavior of an individual particle immersed in this plastic flow.

2 Sample preparation and quasi-static deformation procedure

The systems we study are slightly polydisperse two-dimensional Lennard-Jones glasses, described in detail in reference [3]. Initial configurations at zero temperature are obtained using the quenching procedure described in reference [3]. A liquid of $N = 10000$ spherical particles interacting via simple Lennard-Jones pair potentials (characterized by an interaction diameter a is quenched, using a conjugate gradient method, into the nearest energy minimum. The average density and the starting temperature are, in Lennard-Jones units, $\rho = 0.925a^{-2}$ and $T^* = 2$.

After the quench, two layers of particles, with thickness $2a$, are singled out and assumed to constitute parallel solid “walls” that will impose the deformation to the system. The resulting “shear cell” has a thickness $L_y = 100a$ (distance between walls) and a width $L_x = 104a$. Other system sizes (with the same density ρ) have also been checked when necessary: namely $(L_x, L_y) = (104, 100), (20, 196), (30, 296), (40, 396), (50, 496)$. The configurations are then submitted to a quasi-static imposed shear, by applying constant displacement steps δu_x to the particles of the upper wall, parallel to this wall, and keeping the lower wall fixed. After the displacement δu_x has been imposed to the upper wall, the entire system is relaxed, with fixed walls, into its new closest equilibrium position. The equilibrium position is defined here as a minimum in the total potential energy, hence the evolution of the system is studied at zero temperature. Strictly speaking, an “athermal, quasi-static” deformation [6] corresponds to the procedure described above, in the limit $\delta u_x \rightarrow 0$.

It is important to understand the physical situation associated with such a “quasi-static” procedure. If we consider a glassy material (soft or hard) at finite temperature, we can define two different characteristic times. The first one, τ_{diss} , is the time it takes for a localized energy input to spread over the whole system and be dissipated as heat. The corresponding mechanisms can be viscous (in a soft material) or associated with phonon propagation in a metallic glass. The quasi-static procedure corresponds to a shear rate, $\dot{\gamma}$, much smaller than τ_{diss}^{-1} . A second, much longer time is the structural relaxation time of the system, τ_{relax} , associated with spontaneous aging processes that take place within the system in the absence of any external drive, at non-zero temperature. By quenching after

every displacement step, we prevent any such processes from taking place, meaning that the equivalent shear rate is larger than τ_{relax}^{-1} . In this simplified picture, the plastic response of a glassy system driven at a shear rate larger than the inverse relaxation time and smaller than τ_{diss}^{-1} , which corresponds to many experimental situations both for hard and soft systems, should be reasonably well described by the quasi-static approach. This picture, however, is oversimplified. The relaxation of the system is in general stretched, meaning that relaxation processes take place over a broad spectrum of times. The quasi-static approach ignores the “fast” wing of this relaxation spectrum, which would take place in real experiments at a finite value of $\dot{\gamma}$. Nevertheless, all these relaxation times are very large at small temperature.

In our case, the “quasi-static” procedure depends more significantly on the choice of the finite elementary displacement step. The next issue is thus to determine the value of the elementary displacement step, δu_x , that can be considered to be a reasonable approximation of the limit $\delta u_x \rightarrow 0$. From our previous simulations [3–5], we know that for systems of size $L = 100a$, prepared with the same quench protocol, the elastic character of the response is preserved in average for shear strains smaller than 10^{-4} . By choosing an elementary displacement of the wall $\delta u_x = 10^{-2}a$, we obtain an elementary strain step $\delta\epsilon_{xy} \equiv \delta u_x / (2 \cdot L_y) \approx 5 \cdot 10^{-5}$, clearly below this threshold. In order to allow the system to relax between two successive elementary steps, the time elapsed must be $\Delta t \gg \tau_{diss}$, and the corresponding shear rate is thus limited by the additional condition $\dot{\gamma} \ll \delta\epsilon_{xy} / \tau_{diss}$.

Finally, we note that the quasi-static procedure ensures that, after a local “bond” breaks, new bonds can form instantaneously. In a simple van der Waals system such as the one under study, this makes it very unlikely that the material could fracture, at least under the type of volume-preserving deformation we are studying.

The systems we have studied are two-dimensional systems. This low-dimensionality allows to visualize easily the displacements of the particles inside the system. Three-dimensional systems should however behave in an analogous way, as already shown in [5], for their elastic mechanical response.

In the following, we will discuss the numerical results obtained on 2D systems, for the onset of plastic deformation, by averaging over 20 configurations. Each of these configurations has been subjected to 5000 elementary deformation steps, corresponding to a total strain of 25%. In order to study the “stationary” regime obtained for large plastic deformation, we will also discuss results obtained for a system deformed during 34000 steps, corresponding to a total shear strain of 170%.

3 Stress-strain relation: elastic thresholds and plastic flow

We start by discussing the “macroscopic” (*i.e.* computed for the whole sample) stress-strain relation. We show in Figure 1 the shear stress σ_{xy} as a function of the total

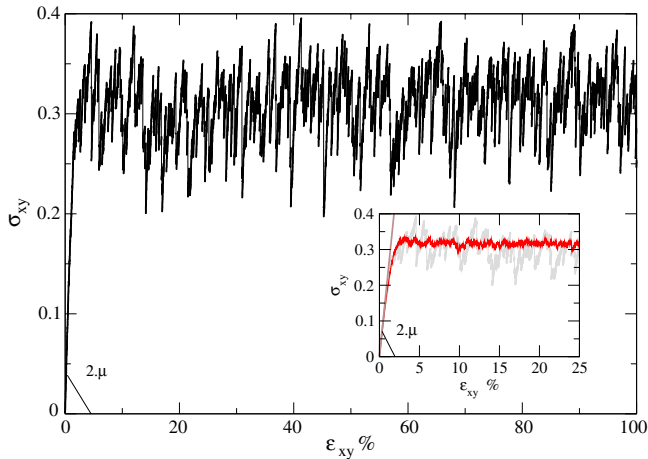


Fig. 1. (Color online) Averaged shear stress σ_{xy} as a function of the shear strain ϵ_{xy} applied at the borders. Two different regimes are shown: a linear regime and a regime of plastic flow. Note that the elastic (reversible) part of the linear regime is restricted to strains up to 10^{-4} . The rest of the linear regime is noisy, with irreversible plastic rearrangements. Inset: same stress-strain relation (grey) and average over 20 configurations. The plastic flow displays a plateau.

shear strain ϵ_{xy} , computed from the boundary displacement. The stress is obtained from the usual microscopic Irving-Kirkwood definition [3,47], and averaged over the whole system. Results are shown for a single realization, and for an average over 20 realizations. From this figure we identify two different regimes: A linear increase of the stress as a function of strain, followed by a very noisy plastic flow, with constant average shear stress.

Although it appears to be elastic in the usual, averaged sense, the linear part of the stress-strain curve is not strictly reversible at the microscopic level. In fact, the elastic reversible part is restricted for our systems to $\epsilon_{xy} \leq 10^{-4}$, as already shown in a previous paper [3]. In this part, the mechanical response is linear even at very small scales. For $10^{-4} \leq \epsilon_{xy} \leq \epsilon_{xy}^{(p)}$, the shear stress evolves mainly linearly with increasing strain, but displays small jumps, giving evidence of irreversible energy losses. Then the stress-strain curve saturates. The upper threshold ($\epsilon_{xy}^{(p)} \approx 0.015$) does not seem to depend on the system size at least for the configurations we have checked. Its value is not far from the one deduced from experiments in metallic glasses [28]. It corresponds approximately in our case to a displacement of one particle diameter a at the border of a vortex-like structure of size $\xi \approx 30a$ as shown in the elastic inhomogeneous response of these systems [2–5] ($\epsilon_{xy}^{(p)} \approx a/2\xi = 0.017$). After the linear increase, the stress thus reaches a very noisy plateau, characteristic of plastic flow. In this second part of the stress-strain relation, the fluctuations of the measured shear stress are enhanced (see Fig. 2).

The distribution of the stress jumps is shown in Figure 2. We show in this figure that the stress jumps in the linear part (line without symbols line in the figure) are much smaller than the stress jumps in the noisy “plateau”

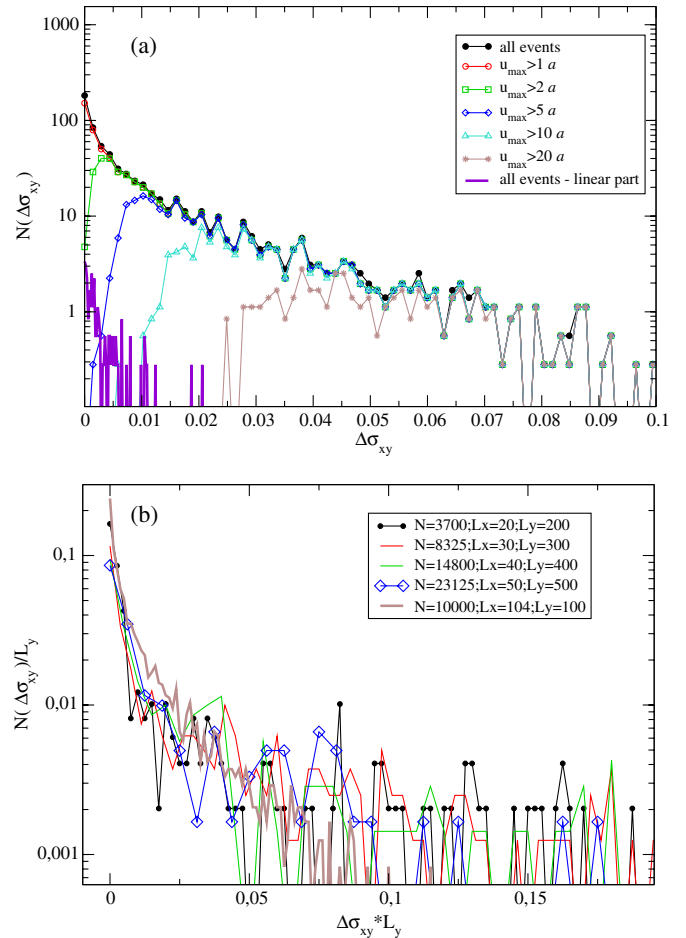


Fig. 2. (Color online) (a) Distribution of stress drops in the linear regime (line without symbols, averaged over 10 configurations), and in the regime of plastic flow (one configuration with 34000 steps). In the linear regime, only small-size events are present. The various curves correspond to different values of the maximum u_{max} of the non-affine displacements. The distributions are not normalized: the total number of stress drops is shown in order to compare the contribution of events of various amplitude. (b) Distribution of stress drops for different system sizes. The value of the stress drops is multiplied by the lateral size L_y in order to show the $1/L_y$ behavior discussed in the text.

region. The average energy loss (that can be obtained as the average stress jump times the elementary imposed deformation) is thus by at least one order of magnitude larger in the plateau than in the previous part. This suggests rather different types of microscopic response in the two different regions. Note that the distribution of the stress jumps is not strictly exponential as in reference [7], but shows a marked deviation from the exponential decay that could be due to the difference of boundary conditions. Indeed, it is known that the presence of walls affects strongly the plastic behavior of glasses (see, for example, Ref. [10]). However, the size dependence of the stress jumps (Fig. 2b) seems to be in agreement with the scaling $\Delta\sigma_{xy} \propto 1/L_y$ already proposed in reference [7] and related to the existence of a characteristic displacement $\approx a$ resulting from the instability. Note finally that

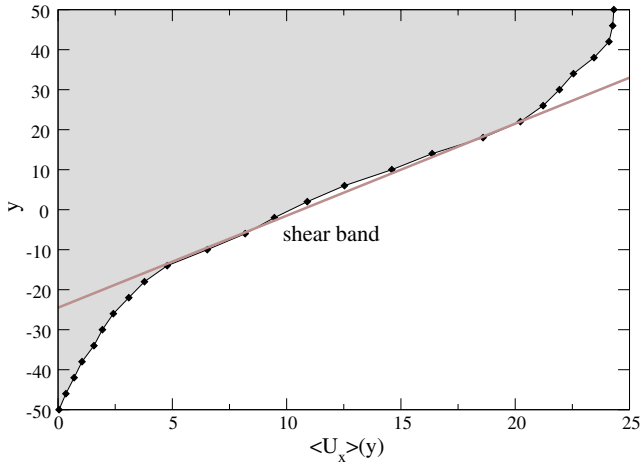


Fig. 3. (Color online) Cumulative displacement in the x -direction (direction of shearing), at various distances y from the shearing wall, and for a total applied strain $\epsilon_{xy} \approx 15\%$. The units for the distances is the average particle diameter a . A large shear band appears here in the center. Few shear bands can coexist in other configurations.

the situation is quite different from the one observed in crystalline plasticity [48], in which the characteristic size of stress drops in the linear and in the plateau region is rather similar, although the shape of the distribution may differ in both parts.

Before we start analyzing the response of the system at the atomic scale in these two different regimes, it is interesting to look at the cumulative displacement in the direction of the imposed shear. This is shown in Figure 3, where the cumulative displacement of the particles has been averaged for each distance y from the shearing wall on a layer with a thickness of few particle diameters (typically $4.0a$), for a total deformation here of 25%. In general, the cumulative shear appears to be very heterogeneous, even for such large strains. In some cases (like in Fig. 3) a broad shear band appears in the center of the sample, while the particles close to the boundaries are dragged by the wall motion. In other cases several parallel sheared regions coexist, separated by unstrained regions. Note that, in all our samples, the cumulative shear zones are observed to occur away from the boundaries, unlike in experiments and simulations on foams in a 2D Couette geometry [32, 33], or on concentrated emulsions [44], where the shear is localized at a boundary, but closer to experiments on metallic glasses [27–30], or on granular systems [39–42]. This is one of the marked differences appearing in different amorphous systems.

We now turn to the detailed analysis of the atomistic response of the system.

4 Detailed analysis of the local plastic rearrangements

In the previous section, we inferred from the distribution of stress drops in the linear and plateau regions, respectively, that different microscopic events were taking

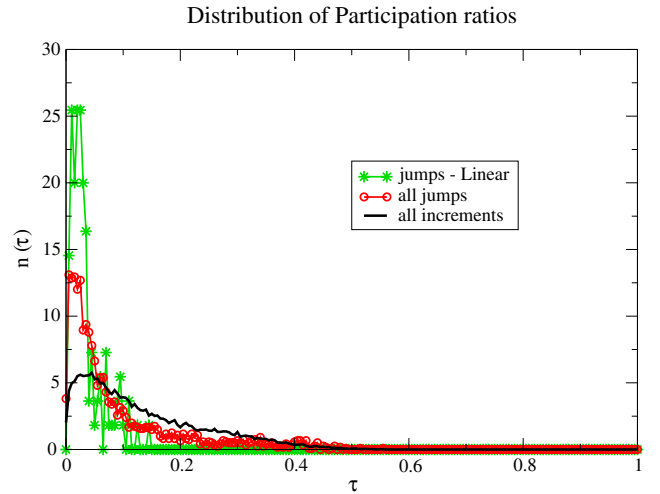


Fig. 4. (Color online) Normalized distribution of the participation ratios τ of the non-affine field, for all steps (line), for all events associated to the stress drops (circles), and for the events associated with a stress drop but only in the linear regime (stars).

place in these two regions. Following the distinction previously made between the dissipative behavior in the linear regime, and the one in the regime of plastic flow, we can distinguish two kinds of plastic events. In the following, we will distinguish between these events based on the participation ratio τ for the non-affine displacement field associated with the event. τ is defined as

$$\tau \equiv \frac{1}{N} \cdot \frac{\left(\sum_i u_{n.a.}(i)^2\right)^2}{\sum_i u_{n.a.}(i)^4},$$

where $u_{n.a.}(i)$ is the *non-affine* displacement of the particle i , that is the displacement after its usual affine shear component (corresponding to a uniform shear strain) has been removed. Obviously, $\tau \sim 1$ for events involving the whole system, and $\tau \rightarrow 0$ in case of a localized event. From Figure 4 it appears that the linear part of the stress strain curve (stars) is dominated by events with a much smaller value of τ than the plateau region. Visual inspection allows a clear distinction between two types of events associated with small (< 0.05) and large values of τ , which we now describe in more detail.

4.1 Localized, quadrupolar rearrangements

A typical example of a localized event is shown in Figure 5. *All* dissipative events in the linear part of the stress-strain curve are of this type. In contrast, only very few stress drops in the “flowing” regime (plateau region) are associated with such localized events. These events give rise to the small stress drops in Figure 2, at various yield stresses. They do not, however, contribute substantially to the horizontal displacement field shown in Figure 3.

Figure 5 displays the non-affine displacement of each particle in a typical localized event. The large displacements indicate the location of the irreversible deformation. The few particles involved in the rearrangement are

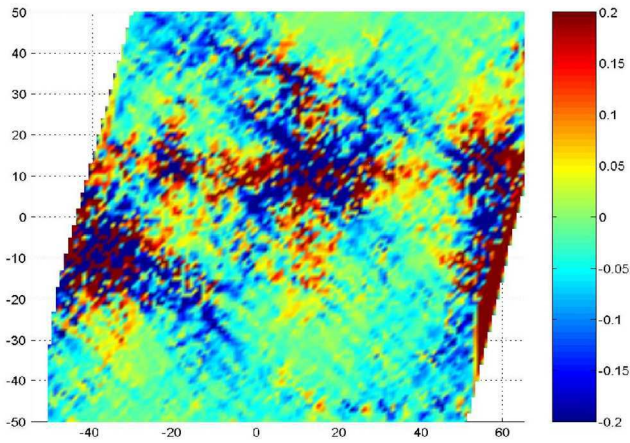


Fig. 5. (Color online) Changes in the local shear stresses during a localized plastic event (top), and associated displacement field (bottom). In this case, the plastic event involves a local rearrangement at the border of two vortices.

localized at the boundary between two adjacent vortices of the non-affine field, that are reminiscent of the non-dissipative (elastic) non-affine response of the system [3]. It is possible to identify the center of the plastic rearrangement by selecting the particle undergoing the largest non-affine displacement. This particle is at the center of a redistribution of shear stresses with an apparent symmetry characteristic of a quadrupole (Fig. 5). In this figure, the change in the local shear stress is obtained from the usual Irving-Kirkwood definition, as described in [3, 47]. In order to identify more precisely as in reference [7] the symmetry of these rearrangements, we move to a coordinate system (r, θ) centered on this point, and project the corresponding radial and azimuthal part of the displacement field onto circular harmonics $e^{i.n.\theta}$ (see Fig. 6). For the $(n = 2)$ (quadrupole) contribution, we get the well-known $(1/r)$ -dependence of the radial projection, corresponding to a homogeneous, linear and isotropic elastic medium [25]. For unknown reasons however, the r -dependence of the azimuthal projection is much more noisy in this case. Note also that the $(n = 3)$ contribution is far from being

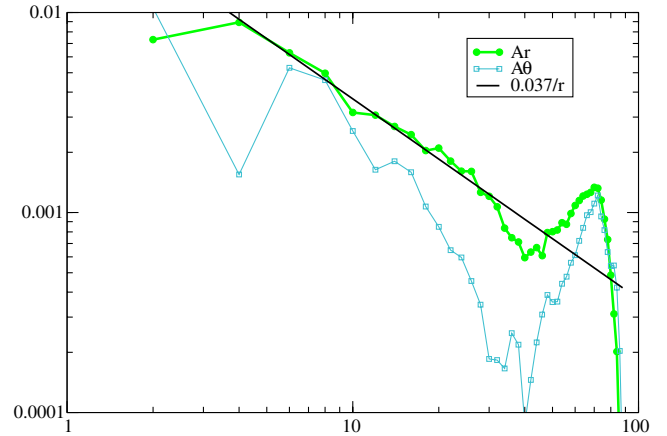


Fig. 6. (Color online) Magnitude of the quadrupolar projections of the radial (A_r) and orthoradial (A_θ) components of the non-affine displacement during a local plastic rearrangement in the linear part of the stress-strain relation. Periodic boundary conditions are responsible for the bump shown at large distances. The unit chosen for the distances is the average particle diameter a

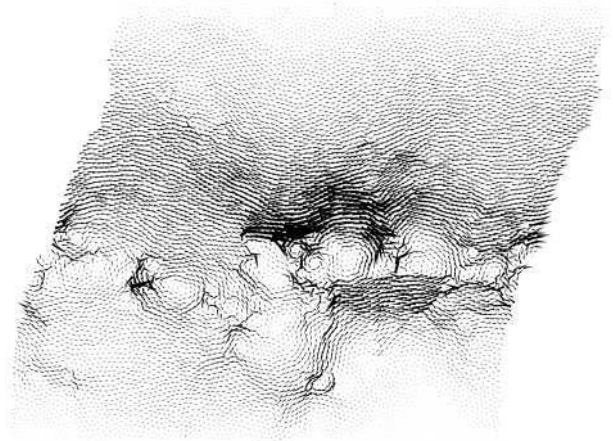


Fig. 7. Displacement field associated to an elementary shear band. As can be seen here, the shear band is due to an alignment of vortices, along the direction of shearing.

negligible (not shown here), indicating that the displacement field is not strictly quadrupolar, a deviation that may originate from the boundary conditions we are using.

When the flowing plateau is approached, many such local rearrangements tends to appear simultaneously and to concentrate spatially during a single plastic event. Eventually, when the plastic flow regime is reached, another kind of event appears, involving a much larger amount of dissipated energy (or stress drop). These larger events are made of an alignment of rotational rearrangements (see Fig. 7) along the direction of the imposed external shear. This second kind of event constitutes the “elementary shear bands”, that we now describe in more detail.

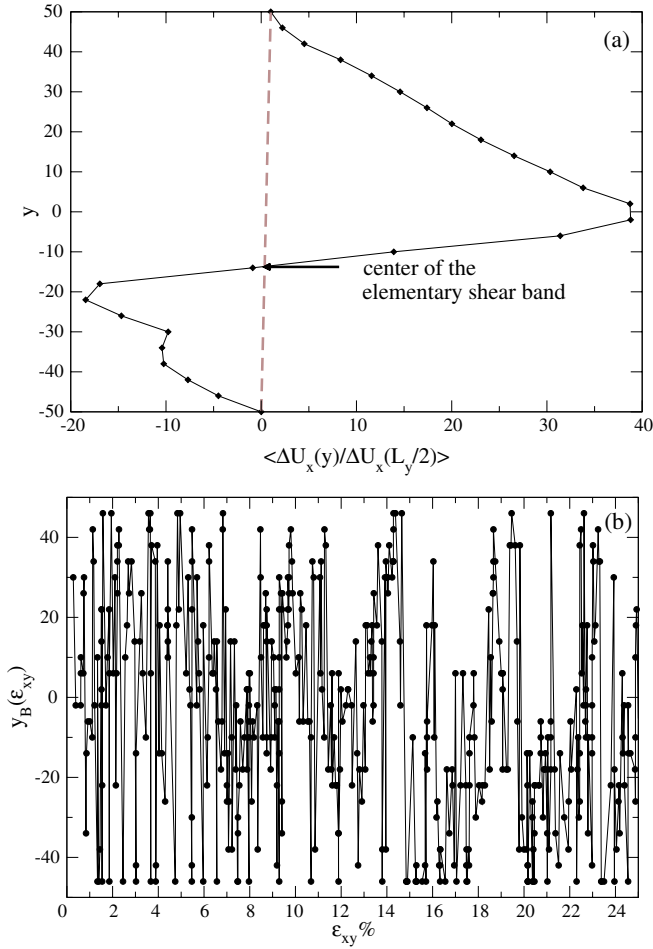


Fig. 8. (Color online) (a) Averaged horizontal displacement associated to a single but large event. The y -position, where the non-affine displacement field is equal to zero, allows to determine the center of the elementary shear band. Distances are expressed in units of the average particle diameter a . (b) Position y_B of the centers of elementary shear bands (determined as described previously), here for the 5000 first steps. No localization appears, even for very large deformation (170%, not shown here).

4.2 Collective, large-scale events: elementary shear bands

The collective events that dominate the flow behavior in the plateau region involve a large displacement that spans the whole length of the sample in the x -direction, and are localized in the y -direction. It is easy to identify the center line of such an elementary shear band, because the displacements of the particles are so high that they lead to an inversion of the instantaneous “velocity field” (*i.e.* the displacement within a single strain step) in the direction of the solicitation, above and below the elementary shear band (Fig. 8a). The largest displacement inside the sample (located at the edge of a shear band) can reach more than 100 times the displacement imposed at the wall, *i.e.* it is close to one particle size in our case. It is interesting to note that the distribution of the global shear stresses at

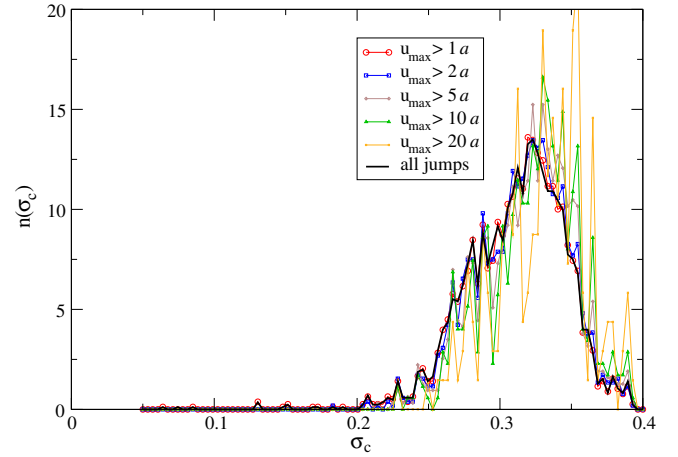


Fig. 9. (Color online) Distribution of plastic thresholds just before a plastic event occurs. This distribution does not depend significantly on the amplitude of the maximum u_{max} of the non-affine displacement during the event (contrary to the distribution of the energy drops).

which this kind of event occurs (yield stress distribution), is unrelated to the spatial amplitude of the subsequent event (Fig. 9). However, the largest events (that is with the largest displacements) constitute the envelope of the noisy stress-strain relation (not shown here).

We see in Figure 8b that these elementary shear bands can take place anywhere in the sample, and not only at the boundaries. In fact, the distribution of the distances between the centers of successive shear bands (Fig. 10a) is exponential, with a characteristic length $\xi_B \approx 30a$, independent on the system size, that corresponds to the size ξ of the rotational structures that have been identified in the elastic response of the system [2–5]. The characteristic distance between successive elementary shear bands in our system is thus equal to the width of the elementary shear band itself. Moreover, the Fourier transform (not shown here) of the temporal evolution of the positions of the centers of the bands (Fig. 8b) shows a $1/f^{0.5}$ behavior characteristic of a random, sub-diffusive signal. All these results mean that the elementary shear bands propagate essentially in a random-walk manner, with a step size of approximately $30a$, confined by the two boundaries.

The distribution of distances covered by the upper wall between successive occurrence of elementary shear bands (Fig. 10b) is also exponential. It shows a characteristic length l_c ($l_c \approx 0.13a$ in our case), equivalent to a characteristic number of quasi-static steps (here 13 steps of amplitude $\delta u_x = 10^{-2}a$ on the upper wall). This length does not depend significantly on the system size. We can find an explanation for the order of magnitude of this length l_c , by dividing it by the radius $\xi/2$ of a vortex. If we assume that the deformation is localized within a “weak” region of thickness $\xi/2$, and that the system outside this shear band is essentially unstrained, the characteristic distance l_c covered by the wall between successive occurrence of elementary shear bands corresponds to a deformation of $2l_c/\xi \simeq 1\%$ within the weak region. This

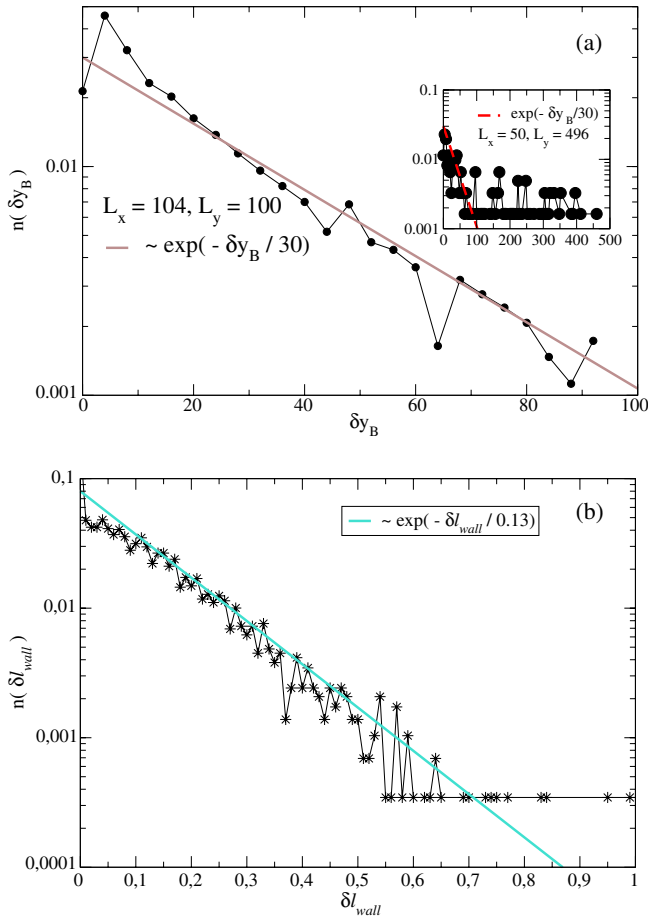


Fig. 10. (Color online) (a) Distribution of the distances δy_B between successive elementary shear bands for $L_x = 104$, $L_y = 100$. The characteristic distance of the exponential fit is $\xi \approx 30a$. Inset: same distribution for the largest system size $L_y = 496$. The characteristic distance is the same, ξ . (b) Distribution of the distances δl_{wall} covered by the shearing wall, between successive elementary shear bands. The distribution is exponential, with a characteristic distance covered by the upper wall $l_c = 0.13a$ (that corresponds to 13 increments of the strain imposed at a wall, or $\epsilon_{xy} = 0.065\%$). Distances are expressed in units of the average particle diameter a .

order of magnitude is approximately the one that corresponds to the elastic threshold $\epsilon_{xy}^{(p)}$ for the strain within the elementary shear band. The elementary shear bands can thus be seen as weak locations where all the deformation concentrates, giving rise—from a given local strain threshold—to a large plastic event that relaxes all the accumulated elastic energy. The next shear band event is spatially strongly correlated, within a distance ξ .

Within this picture, we can simply describe the construction of the plastic flow “velocity” profile as a diffusive process. For a sample with transverse size L_y , the number of bands that are created by a total strain ϵ is $\epsilon L_y / l_c = (\epsilon L_y) / (\epsilon_{xy}^{(p)} \xi)$. If the bands are created in a spatially correlated manner, with typical distance ξ , this will result in an effective diffusion coefficient for these plastic events of the form $D_{eff} = \xi^2 \times (L_y / \epsilon_{xy}^{(p)} \xi)$ (here the strain ϵ plays the

role of time). The shear will diffuse through the sample over a “time” scale $L_y \epsilon_{xy}^{(p)} / \xi$. For our samples ($L_y = 100a$, $\xi = 30a$) the corresponding strain is small, and the boundaries will almost immediately limit shear band diffusion. The shear profile then is created by essentially independent bands. An essentially homogeneous profile will be obtained when the shear band density becomes of the order of the inverse of the particle size, *i.e.* $\epsilon \sim \epsilon_{xy}^{(p)} \xi / a$. In a larger sample, on the other hand, this picture suggests that the time (or strain) scale for establishing a homogeneous profile may be very large, in fact proportional to system size, which could explain the commonly observed tendency towards shear localization in such systems.

In the next section, we explore the effect of the two kinds of dissipative events described here (quadrupolar events and elementary shear band), on the local dynamics of the particles.

5 Diffusive trajectory of an individual particle

Due to the average shear flow, the motion of each individual particle is highly anisotropic. The motion in the direction of the solicitation will mainly indicate the presence of a central sheared zone, while the motion in the transverse direction is zero on average. A diffusive contribution to the motion of an individual particle can be defined by removing the convective part of the motion (affine displacement) in the x -direction. A typical example of the resulting motion is shown in Figure 11a. In the following, in order to avoid potential ambiguities associated with the inhomogeneous character of the convective displacement along the shear direction, we concentrate on a statistical analysis of the motion in the transverse y -direction.

The random motion of a particle can be described by the distribution of the size of its elementary jumps, and by the temporal correlations between jumps [49]. We find (see Fig. 12a for $\Delta n = 1$) that the distribution of the size of the transverse components of the elementary jumps is symmetric, with zero average and finite variance $(\delta y^2)^{1/2} \approx 10^{-2}a$. This finite variance results from an upper exponential cutoff. It implies that, in the hypothetical absence of temporal correlations between jumps, the motion of the particle should be diffusive at large enough times.

This seems to be confirmed by the study of the mean squared displacement $\langle \Delta y^2 \rangle = \langle (y(\epsilon) - y(0))^2 \rangle$ of the particles in the transverse direction, which grows essentially linearly with the strain ϵ (see Fig. 11b), and allows one to define a diffusion coefficient. But although the motion seems to be diffusive by looking only at the second moment of the distribution, the study of the non-Gaussian parameter $\langle \Delta y^4 \rangle / 3 \langle \Delta y^2 \rangle^2 - 1$ (inset in Fig. 11b) shows that the situation is much more complex, particularly at short times, with a markedly non-Gaussian distribution for displacements smaller than typically one particle size.

This deviation from Gaussianity can be explored further through the distribution $P(\Delta y, \epsilon)$ of the transverse distances Δy between the positions of a particle, after a total strain ϵ has been imposed to the sample [50]. The

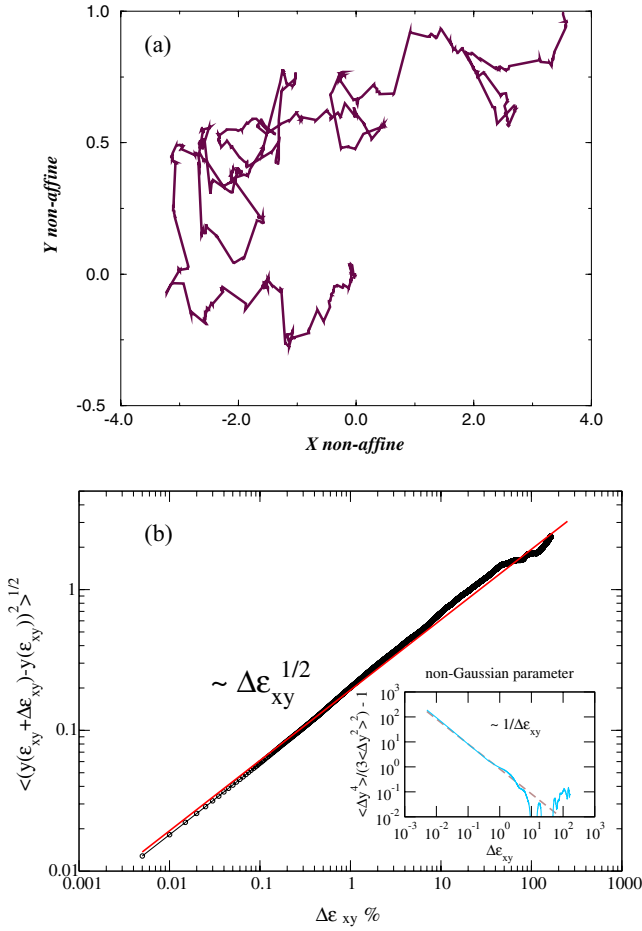


Fig. 11. (Color online) (a) Diffusive trajectory of one particle with respect to the affine displacement expressed in the units of mean particle diameter a for a cumulative shear strain of 25%. The displacement may be compared with the approximate cell dimensions $L_x = 104a$ and $L_y = 100a$. (b) Variance $\langle (y(\epsilon_{xy} + \Delta\epsilon_{xy}) - y(\epsilon_{xy}))^2 \rangle^{1/2}$ of the transverse coordinate of the individual particles, with the initial position $y(0) = (10 \pm 4)a$, as a function of the incremental strain $\Delta\epsilon_{xy}$. Inset: non-Gaussian parameter of the transverse coordinate $y(\epsilon_{xy})$. The non-Gaussian parameter is far from being negligible at small imposed strain $\Delta\epsilon_{xy}$.

distribution $P(\Delta y, \epsilon)$ is shown in Figure 12a. It can be seen as a quasi-static equivalent of the van Hove distribution correlation function, which is a standard tool to characterize diffusion in glasses and supercooled liquids [51]. For a given ϵ , the function starts with a plateau, followed by a power law decay, and ends with an exponential cutoff. The width of the power law decay depends on the total strain ϵ . The function is clearly very different from the Gaussian propagator of simple diffusion.

In fact, the beginning and the end of this power law behavior are not self-similar (*i.e.* they cannot be rescaled in a form $f(\Delta y/\epsilon^\beta)$). For small ϵ , the long-distance contribution evolves less rapidly with ϵ than the short-distance part. This is also why the amplitude of the initial plateau, $P(0, \epsilon)$, shows two different behaviors as a function of ϵ

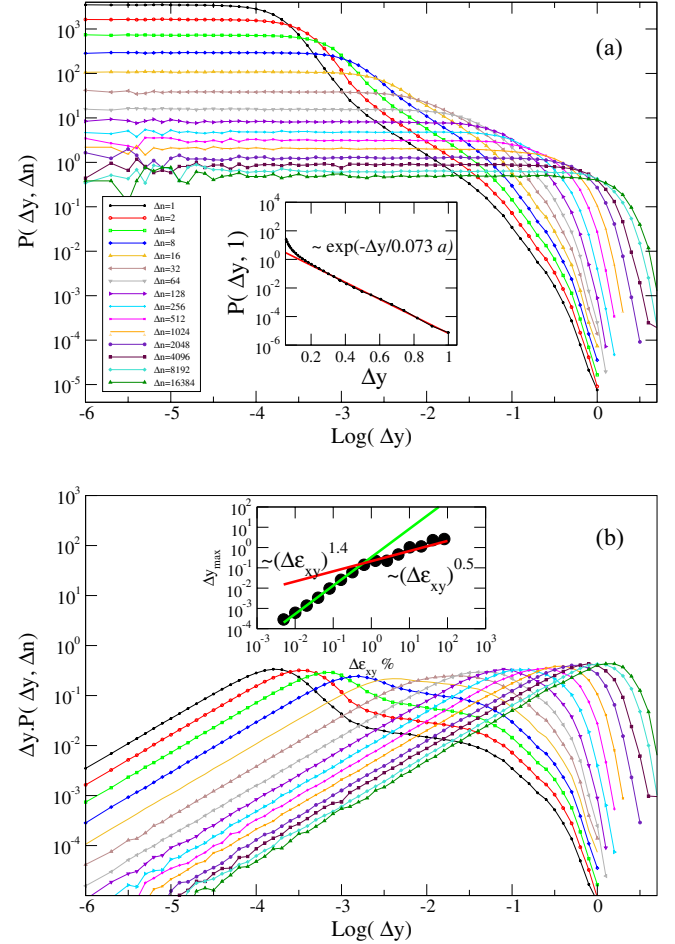


Fig. 12. (Color online) (a) Distribution $P(\Delta y, \Delta n)$ of distances Δy between the y -positions of a particle of initial position $y(0) = (10 \pm 4)a$, after a certain number Δn of incremental strains has been imposed at a wall. The distances are expressed in the units of the average particle diameter a . The corresponding global strain is thus $\Delta\epsilon_{xy} = \Delta n \delta u_x / 2L_y = 5 \cdot 10^{-5} \Delta n$. Inset: Log-linear plot of the distribution of elementary jumps of the particles in the y -direction. This distribution is a power law at small distances, with an exponential cut. (b) Same distribution of distances Δy , but multiplied by the distance Δy itself. The position Δy_{max} of the peak appearing at small $\Delta\epsilon_{xy}$ (small Δn) evolves like $(\Delta\epsilon_{xy})^{1.4}$ (hyper-diffusive behavior), while the peak appearing at large $\Delta\epsilon_{xy}$ evolves diffusively (like $(\Delta\epsilon_{xy})^{0.5}$). See inset.

(see Fig. 12a): a rapid decrease at small ϵ , followed by a slower decrease for larger ϵ after the power law decay has disappeared.

This behavior is also shown in Figure 12b where the function $\Delta y P(\Delta y, \epsilon)$ is plotted as a function of Δy . In this representation, the values of Δy that contribute most to the average displacement appear as peaks. It is clear that two main peaks are present. The first one corresponds to very small displacements, and its position evolves as $\epsilon^{1.4}$. The second one, which corresponds to the actual diffusive process, appears at distances of order a , and its position increases as $\epsilon^{0.5}$. As the deformation is increased,

the intensity shifts progressively from the first peak to the second one. This result supports the idea of two different relaxation mechanisms in amorphous glasses, even at zero temperature [52–55].

To quantify the difference between the two regimes, we show in Figure 12b the position of the main peak in $\Delta y P(\Delta y, \epsilon)$. Note that the increase observed in the position of this peak is essentially the counterpart of the decay of $P(0, \epsilon)$ as a function of ϵ . We see here two distinct power law behaviors, separated by a characteristic shear strain $\epsilon_{xy} \approx 0.75\%$. This characteristic shear strain is of the same order of magnitude as the shear strain $\epsilon_{xy}^{(p)}$ separating the linear behavior and the plastic flow (see Sect. 1). It is interesting to note that this characteristic shear strain appears as well when the linear part of the shear-stress relation is not considered, that is in the pure plastic flow, while the same figure, restricted to the linear part of the stress-strain relation, gives only the first power law decay. This means that the plastic flow contains a succession of elastic and plastic events with a small-strain behavior different from the large-strain behavior, in agreement with previous results obtained on the mechanical study of flowing foams [56].

The *hyper-diffusive* motion of the first bump shown in Figure 12b, increasing as $\epsilon^{1.4}$, implies hyper-diffusive motion of the particles at small shear strain. It is in perfect agreement with the variation $P(0, \epsilon) \propto \epsilon^{-1.4}$ for small ϵ and is related to a strong non-Gaussian behavior. This non-Gaussian behavior at small imposed strain has already been observed in other amorphous systems like foams [54], or granular materials [55, 57]. In these systems however, the corresponding exponents, as measured in [57] for example, can be different. The exponent characterizing the hyper-diffusive motion of the particles dragged by the vortex motion in the linear regime seems thus to be material dependent, while the non-Gaussian character of the motion could be a characteristic of the small-strain deformation at zero temperature, in disordered systems.

Finally, we have seen here that, even at zero temperature, the disorder inherent to amorphous systems is sufficient to create, under sufficiently large external solicitations with a marked dissipative behavior (*i.e.* in the plastic flow regime), a diffusive motion for the individual particles. Further investigation of this diffusion process and other non-equilibrium transport processes —*e.g.* mobility under an external force— could allow us to explore the idea of effective temperature in these systems [54, 58].

6 Conclusion

We have shown that the quasi-static dissipative behavior of a two-dimensional model glass is due to two different kinds of microscopic events. First, mainly quadrupolar local rearrangements involving only very few particles are present in the linear part of the stress-strain relation. These events involve only a small energy release. Second, in the plastic flow regime (plateau of the stress-strain curve), the plasticity is dominated by large-scale events

that involve rearrangements along lines parallel to the average shear direction. These events have a very broad distribution of energy losses, which overlaps with the one associated with the more localized events. These elementary shear bands are correlated in space over distances that are typical of the elastic inhomogeneity in the medium, and appear to propagate randomly throughout the system. We suggested that this behavior could be a source of shear localization in extended systems. Note that the boundary conditions are crucial to determine the orientation of the elementary shear bands, as already pointed out in [7]; and they affect also the random propagation of shear bands in the system. In our case, the elementary shear bands reach very quickly the boundaries of our system, giving rise to confined motion, and a possible memory-free behavior of the elementary shear bands was not observable for systems of this size. We must finally insist on the differences between the two kinds of dissipative events we have clearly pointed out here: particularly the spatial distribution of localized events is far from the one-dimensional alignment shown in the elementary shear bands. This is one of the crucial points of this paper to distinguish between the two.

We also analyzed the motion of individual particles, driven by the plastic deformation. We only consider the motion in the direction perpendicular to the average shear velocity. This motion also is, even at zero temperature, a two-step process. In a first step, the motion is hyper-diffusive and non-Gaussian; such displacements are the only ones that are observed in the linear part of the stress-strain curve. Purely diffusive behavior is however observed on larger length scales, of the order of a particle size. This diffusive motion dominates the plastic flow regime, for sufficiently large imposed strain. Further exploration of the transport properties within this plastic flow regime will be the object of future work.

During the course of this work we had valuable discussions from L. Bocquet, M.L. Falk, A. Lemaître, C. Maloney, S. Roux, and D. Vandembroucq. Computational support by IDRIS/France, CINES/France and CEA/France is acknowledged.

References

1. A. Chamberod (Editor), *Les amorphes métalliques - Aussois 1983* (Les Éditions de Physique, Paris, 1983).
2. J.P. Wittmer, A. Tanguy, J.-L. Barrat, L. Lewis, *Europhys. Lett.* **57**, 423 (2002).
3. A. Tanguy, J.P. Wittmer, F. Leonforte, J.-L. Barrat, *Phys. Rev. B* **66**, 174205 (2002).
4. F. Leonforte, A. Tanguy, J. P. Wittmer, J.-L. Barrat, *Phys. Rev. B* **70**, 014203 (2004).
5. F. Leonforte, R. Boissière, A. Tanguy, J.P. Wittmer, J.-L. Barrat, *Phys. Rev. B* **72**, 224206 (2005).
6. C. Maloney, A. Lemaître, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 016001; 195501 (2004); A. Lemaître C. Maloney, arXiv: condmat/0410592 (2004).
7. C. Maloney, A. Lemaître, arXiv: condmat/0510677 (2005).
8. D. Weaire, M.F. Ashby, J. Logan, M.J. Weins, *Acta Metall.* **19**, 779 (1971).

9. S. Kobayashi, K. Maeda, S. Takeuchi, *Acta Metall.* **28**, 1641 (1980); K. Maeda, S. Takeuchi, *Philos. Mag. A* **44**, 643 (1981).
10. F. Varnik, L. Bocquet, J.-L. Barrat, L. Berthier, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 095702 (2003); F. Varnik, L. Bocquet, J.-L. Barrat, *J. Chem. Phys.* **120**, 2788 (2004).
11. J. Rottler, M.O. Robbins, *Phys. Rev. E* **68**, 011507 (2003); **64**, 051801 (2001).
12. M. Falk, J. Langer, *Phys. Rev. E*, **57**, 7192 (1998); *Phys. Rev. B*, **60**, 7062 (1999).
13. D.L. Malendro, D.J. Lacks, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 5576 (1998); *J. Chem. Phys.* **110**, 4593 (1999); D.J. Lacks, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 225502 (2001); D.J. Lacks, M.J. Osborne, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 255501 (2004).
14. C.A. Schuh, A.C. Lund, *Nature Mater.* **2**, 449 (2003).
15. M. Nandagopal, M. Utz, *J. Chem. Phys.* **118**, 8373 (2003).
16. N.P. Bailey, J. Schiøtz, K.W. Jacobsen, *Mater. Sci. Eng. A* **387-389**, 996 (2004).
17. I. Stankovic, S. Hess, M. Kroger, *Phys. Rev. E* **69**, 021509 (2004).
18. K. Yoshimoto, T.S. Jain, K. van Workum, P.F. Nealey, J.J. de Pablo, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 175501 (2004).
19. M. Wyart, S.R. Nagel, T.A. Witten, *Europhys. Lett.* **72**, 486 (2005); *Phys. Rev. E* **72**, 051306 (2005); L.E. Silbert, A.J. Liu, S.R. Nagel, arXiv: condmat/0501616 (2005).
20. I. Goldhirsch, C. Goldenberg, *Eur. Phys. J. E* **9**, 245 (2002); C. Goldenberg, I. Goldhirsch, in *Handbook of Theoretical and Computational Nanotechnology*, edited by M. Rieth, W. Schommers, Vol. **4** (American Scientific, 2006) pp. 329-386.
21. J.Y. Cavaillé, J. Perez, G.P. Johari, *Phys. Rev. B* **39**, 2411 (1989).
22. F. Radjai, S. Roux, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 064302 (2002).
23. J.C. Baret, D. Vandembroucq, S. Roux, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 195506 (2002).
24. J. Török, S. Krishnamurthy, J. Kertész, S. Roux, *Phys. Rev. E* **67**, 021303 (2003).
25. G. Picard, A. Ajdari, F. Lequeux, L. Bocquet, *Phys. Rev. E* **71**, 010501(R) (2005).
26. M. Telford, *Mater. Today* **7**, 36 (2004).
27. T. Masumoto, R. Maddin, *Mater. Sci. Eng.* **19**, 1 (1975).
28. W.L. Johnson, J. Lu, M.D. Demetriou, *Intermetallics* **10**, 1039 (2002); C.C. Hays, C.P. Kim, W.L. Johnson, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2901 (2000).
29. T.C. Hufnagel, C. Fan, R.T. Ott, J. Li, S. Brennan, *Intermetallics* **10**, 1163 (2002); J. Li, F. Spaepen, T.C. Hufnagel, *Philos. Mag. A*, **82**, 2623 (2002); J. Li, Z.L. Wang, T.C. Hufnagel, *Phys. Rev. B* **65**, 144201 (2002).
30. X.-Y. Fu, D.A. Rigney, M.L. Falk, *J. Non-Cryst. Solids* **317**, 206 (2003).
31. A.S. Argon, H.Y. Kuo, *Mater. Sci. Eng.* **39**, 101 (1979); A.S. Argon, L.T. Shi, *Philos. Mag. A* **46**, 275 (1982).
32. A. Kabla, G. Debrégeas, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 258303 (2003).
33. G. Debrégeas, H. Tabuteau, J.-M. di Meglio, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 178305 (2001).
34. Y. Wang, K. Krishan, M. Dennin, arXiv: condmat/0511071 (2005).
35. A.M. Kraynik, *Annu. Rev. Fluid Mech.* **20**, 325 (1988).
36. S.A. Langer, A.J. Liu, *Europhys. Lett.* **49**, 68 (2000).
37. S. Tewari, D. Schiemann, D.J. Durian, C.M. Knobler, S.A. Langer, A.J. Liu, *Phys. Rev. E* **60**, 4385 (1999).
38. I. Cantat, O. Pitois, *Stokes experiment in a 3D liquid foam*, preprint (2006).
39. C. Barentin, E. Azanza, B. Pouligny, *Europhys. Lett.* **66**, 139 (2004).
40. F. Alonso-Marroquin, H.J. Herrmann, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 054301 (2004).
41. M. Latzel, S. Luding, H.J. Herrmann, D.W. Howell, R.P. Behringer, *Eur. Phys. J. E* **11**, 325 (2003).
42. A.N.B. Poliakov, H.J. Herrmann, Y.Y. Podladchikov, S. Roux, *Fractals* **2**, 567 (1994).
43. P. Coussot, *Rheometry of Pastes, Suspensions, and Granular Materials* (Wiley-Interscience, 2005).
44. P. Coussot, J.S. Raynaud, F. Bertrand, P. Moucheron, J.P. Guilbaud, H.T. Huynh, S. Jarny, D. Lesueur, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 218301 (2002).
45. W.H. Homes, P.T. Callaghan, D. Vlassopoulos, J. Roovers, *J. Rheol.* **48**, 1085 (2004).
46. L.T. Shi, P. Chaudhari, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 1581 (1983).
47. S. Alexander, *Phys. Rep.* **296**, 65 (1998).
48. M. Lebyodkin, Y. Brechet, Y. Estrin, L. Kubin, *Acta Mater.* **44** 4531 (1996).
49. J. Crank, *The Mathematics of Diffusion* (Oxford University Press, Oxford, 2004); G. Samorodnitsky, M.S. Taqqu, *Stable Non-Gaussian Random Processes*, (Chapman and Hall, 2000).
50. L. Furuberg, J. Feder, A. Aharony, T. Jossang, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2117 (1988); S. Krishnamurthy, A. Tanguy, P. Abry, S. Roux, *Europhys. Lett.* **51**, 1 (2000).
51. J.-L. Barrat, M.L. Klein, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **42**, 23 (1991).
52. A.V. Lyulin, B. Vorselaars, M.A. Mazo, N.K. Balabaev, M.A.J. Michels, *Europhys. Lett.* **71**, 618 (2005).
53. A. Crisanti, F. Ritord, *Europhys. Lett.* **66**, 253 (2004).
54. S. Cohen-Addad, R. Höhler, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4700 (2001).
55. G. Marty, O. Dauchot, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 015701 (2005).
56. M. Aubouy, Y. Jiang, J.A. Glazier, F. Graner, *Granular Matter* **5**, 67 (2003).
57. F. Radjai, S. Roux, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 064302 (2002).
58. C.Song, P. Wang, H.A. Makse, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **102**, 2299 (2005).

Vibrations et Micromécanique de Matériaux Amorphes Modèles

Les solides amorphes présentent des propriétés mécaniques et vibrationnelles particulières. Bien que ne possédant pas d'ordre à longue portée, ils exhibent une dureté plus élevée et un module de cisaillement plus faible que celui du cristal correspondant. De même, la réponse irréversible en cisaillement de ces matériaux se localise et met en évidence l'existence de bandes de cisaillement, contrairement à la réponse en terme de dislocations d'un cristal sous une telle déformation. D'autre part, la densité d'état des modes de vibrations, dans un matériau amorphe, fait apparaître un excès de modes dans la région du TéraHertz par rapport à la prédiction continue de l'élasticité, nommé Pic Boson.

Dans cette thèse, nous abordons ces différentes problématiques par l'utilisation de simulations de Dynamique Moléculaire sur des matériaux amorphes modèles. Nous montrons que les anomalies de densité d'états sont liées à l'existence d'un champ de réponse *non-affine* de nos matériaux à diverses sollicitations. Ce champ de déplacement exhibe des mouvements collectifs d'atomes, corrélés sur plusieurs distances interatomiques, longueur en-dessous de laquelle le désordre devient pertinent, et le spectre vibrationnel du matériau ne peut être décrit par une théorie continue de l'élasticité. L'influence d'une telle longueur dans le régime de déformation plastique irréversible a alors été abordée par la mise en oeuvre d'un protocole athermique de déformation quasistatique. Celui-ci a montré que le régime d'écoulement plastique était spatialement hétérogène, avec deux types d'évènements plastiques : des réarrangements quadripolaires localisés, ainsi que des bandes de cisaillements.

Mots-Clés Élasticité statique, solides désordonnés, réponse mécanique, plasticité, rhéologie.

Vibrations and Micromechanics of Model Amorphous Materials

Amorphous solids present peculiar mechanical and vibrational properties. Although not having any long range order, they show an higher plastic threshold and weaker shear modulus than corresponding crystals. Contrary to the response in terms of dislocations of crystals, the irreversible response of sheared amorphous solids is strongly localised (shear bands). We present recent numerical results on simple model amorphous solids and demonstrate that the observed excess of vibrational modes in the Terahertz region, the so-called "Boson Peak", is related to the non-affine response of amorphous solids under external load, i.e. to the breakdown of classical elasticity continuum theory at small wavelengths. The relevance of the non-affine displacements on plastic deformation and yield is discussed.

Keywords Static elasticity, disordered solids, mechanical response, plasticity, rheology.

Laboratoire Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures, UMR CNRS 5586, Université Claude Bernard Lyon I, 69622 Villeurbanne.

Discipline Physique statistique, physique des matériaux.
