



**HAL**  
open science

# Hétérogénéité dynamique et échelles de longueur dans les systèmes vitreux hors-équilibre

Sébastien Léonard

► **To cite this version:**

Sébastien Léonard. Hétérogénéité dynamique et échelles de longueur dans les systèmes vitreux hors-équilibre. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2007. Français. NNT : . tel-00196528v2

**HAL Id: tel-00196528**

**<https://theses.hal.science/tel-00196528v2>**

Submitted on 15 Jan 2008

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

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

UNIVERSITÉ MONTPELLIER II

Sciences et Techniques du Languedoc

**THÈSE**

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ MONTPELLIER II**

**Discipline : Milieux denses et matériaux**

**École Doctorale : Information, Structures et Systèmes (I2S)**

**Formation Doctorale : Physique de la matière condensée**

**Laboratoire des Colloïdes, Verres et Nanomatériaux (LCVN)**

**Hétérogénéité Dynamique et  
Échelles de Longueur dans les  
Systèmes Vitreux Hors-Équilibre**

présentée

par

Sébastien LÉONARD

---

Soutenue le 31 Octobre 2007 devant le Jury composé de :

M. L. Cipelletti	Professeur, Université Montpellier II,	Président du Jury
M. W. Kob	Professeur, Université Montpellier II,	Directeur de thèse
M. L. Berthier	Chargé de recherche, CNRS	Co-Directeur de thèse
M. J.-L. Barrat	Professeur, Université Lyon I	Rapporteur
M. P. Viot	Directeur de Recherche, CNRS	Rapporteur
M. G. Biroli	Ingénieur de Recherche, CEA-Saclay	Examineur
M. C. Chatelain	Maître de conférence, Université Nancy I	Examineur



# Remerciements

---

Avant de commencer à parler du sujet en soi, je tiens à remercier les gens sans qui ce travail n'aurait pu se faire. Une thèse permet toujours de rencontrer de nombreuses personnes qui vous influencent plus ou moins sur le plan personnel et scientifique et qui rendent par conséquent, cette expérience unique et enrichissante.

Tout d'abord, je tiens à remercier Walter Kob non pas seulement en tant que directeur de thèse mais surtout en tant que directeur de laboratoire pour avoir accepté que je réalise ma thèse dans l'ambiance chaleureuse du LCVN ainsi que pour m'avoir fait confiance en me donnant la responsabilité du site web du laboratoire. Par la même occasion, je tiens à ne pas oublier les personnes que j'ai croisées au LCVN et qui m'ont rendu la vie plus facile : Tina et Sahondra pour m'avoir aidé dans les démarches administratives et Klaus pour l'informatique ; un merci tout spécial à Dominique Caron pour les longues heures de discussion que nous avons eues tout les deux sur des sujets aussi variés que Linux, les logiciels libres, le PHP. . .

Je tiens bien sûr à remercier Jean-Louis Barrat et Pascal Viot, les deux rapporteurs de ma thèse, d'avoir bien voulu prendre le temps de lire ce manuscrit et de le critiquer afin d'en améliorer la qualité. Je remercie également Luca Cipelletti d'avoir accepté de prendre la présidence de mon jury et Giulio Biroli pour sa participation.

Un remerciement tout particulier va à un autre membre du jury, Christophe Chatelain, et en son nom au groupe de physique statistique du LPM de Nancy (Bertrand Berche, Dragi Karevski, Loïc Turban et Malte Henkel) qui m'ont tous poussé et m'ont permis à leur manière de faire cette thèse à l'issu de mon DEA.

Maintenant un TRÈS GRAND MERCI pour Ludovic Berthier qui a été mon encadrant principal. Ces trois années m'ont permis à son contact d'apprendre une quantité importante de nouvelles choses tant au niveau scientifique qu'au niveau des méthodes de travail. Il a toujours été présent et a toujours su répondre à mes questions. Il m'a toujours aidé malgré les périodes de tension que peut susciter ce type de travail. Encore une fois, je tiens à le remercier pour sa gentillesse, son professionnalisme, sa bonne humeur ainsi que sa disponibilité.

De plus, Ludovic m'a mis en relation avec des collaborateurs de très grande qualité et m'a permis d'aller les rencontrer en Angleterre. Ces collaborateurs ont été d'une très grande sympathie et n'ont jamais fait de remarques par rapport à mon anglais d'un bien piètre niveau. Ils m'ont fourni aussi un nombre important d'idées. Je tiens donc à remercier Peter Sollich, Peter Mayer et Juan P. Garrahan qui ont grandement participé au travail effectué pendant cette thèse.

Je ne peux pas oublier, bien sûr, de remercier les autres doctorants que j'ai croisés au laboratoire durant ces trois dernières années : Antoine, Djamel, Simon, Guilhem, Guillaume, Agnès, Vincent, Thierry, Mathieu, Nicolas, Gaëlle, Giovanni, Claire, Myriam, Sylvain ; une pensée aussi aux postdoctorants qui m'ont permis de travailler mon anglais : Pinaki, Pablo et Manuela.

La fin de la thèse correspond aussi un peu à la fin de sa vie d'étudiant. Durant celle-ci, j'ai pu rencontrer des personnes qui ont compté et qui ont fait de moi ce que je suis maintenant. J'ai la chance d'avoir gardé le contact avec la majorité d'entre eux et je tiens à les remercier en les citant : tout d'abord les amis de longues dates Kévin, Claude, Yvan, Poupoul, Jérôme, Pierre H., Florent, Tristan ainsi que tout les membres du Basket club élan dieuzois ; un merci aussi aux deux thésards en maths de Nancy Pierre D. et Francois ainsi qu'à Seb D. ; un merci tout spécial à Audrey et Quentin avec qui j'ai partagé mon année de DEA ainsi que les doutes et les hausses et les baisses de moral que cette année procure. Un merci encore plus spécial à Stan et Mélanie qui ont su m'écouter, me parler et me conseiller aux moments où j'en avais le plus besoin... et les meilleurs pour la fin : Fred, le Duc et Clément avec qui j'ai partagé mes meilleures années d'étudiant (et mes soirées au Phoenix) et qui sont des amis comme beaucoup de monde aimerait en avoir.

Pour conclure, je tiens à remercier mes parents qui m'ont toujours soutenu dans mes choix sans essayer de m'influencer ainsi que ma sœur et Christophe pour leur disponibilité et les nombreux services qu'ils m'ont rendus durant cette thèse.

À mon cousin,

Alain LIÉGEY

(26 Janvier 1966 - 19 Octobre 2007)



# Table des matières

---

<b>1</b>	<b>Phénoménologie de la transition vitreuse</b>	<b>1</b>
1.1	Les systèmes vitreux . . . . .	2
1.2	Ralentissement spectaculaire de la dynamique . . . . .	3
1.3	La fragilité des verres . . . . .	5
1.4	Relaxation des systèmes vitreux . . . . .	5
1.5	Plan de la thèse . . . . .	6
<b>2</b>	<b>Hétérogénéité dynamique, vieillissement et KCM's</b>	<b>9</b>
2.1	Vieillissement et théorème fluctuation-dissipation (FDT) . . . . .	10
2.1.1	Systèmes vieillissants . . . . .	10
2.1.2	Généralisation du FDT . . . . .	11
2.2	Hétérogénéité dynamique . . . . .	14
2.2.1	Dynamique homogène et dynamique hétérogène . . . . .	14
2.2.2	Violation de la relation de Stokes-Einstein . . . . .	15
2.2.3	Mesure des fluctuations de la dynamique . . . . .	15
2.2.4	Caractérisation de l'hétérogénéité dynamique . . . . .	16
2.3	Les Modèles à contraintes cinétiques (KCM) . . . . .	16
2.3.1	Concepts généraux . . . . .	16
2.3.2	Présentation des modèles étudiés . . . . .	17
2.3.3	Le modèle de Fredrickson-Andersen (FA) et le modèle East . . . . .	18
2.4	Objet de l'étude . . . . .	21
<b>3</b>	<b>Temps de vie de l'hétérogénéité dynamique</b>	<b>23</b>
3.1	Descriptif des expériences . . . . .	24
3.1.1	Méthodes communes . . . . .	24
3.1.2	Cas des expériences d'Ediger . . . . .	26
3.2	Cas des KCM's . . . . .	29
3.2.1	Filtrage dynamique . . . . .	29
3.2.2	Dynamique hétérogène vs dynamique homogène . . . . .	31
3.2.3	Mesure du temps de vie de l'hétérogénéité dynamique . . . . .	33
3.3	Conclusion . . . . .	34
<b>4</b>	<b>Vieillissement dans les KCM's</b>	<b>35</b>
4.1	Simulations Monte-Carlo . . . . .	36
4.1.1	Algorithme de Monte-Carlo simple . . . . .	36
4.1.2	Algorithme de Monte-Carlo en temps continu . . . . .	40
4.1.3	Autres méthodes possibles . . . . .	43
4.2	Distribution des tailles de domaines . . . . .	44



4.2.1	Cas du modèle FA . . . . .	44
4.2.2	Cas du modèle East . . . . .	47
4.3	Dynamique de vieillissement du modèle FA . . . . .	54
4.3.1	Dynamique vieillissante et hétérogène . . . . .	55
4.3.2	Diffusion de particules tests . . . . .	62
4.4	Conclusion . . . . .	66
<b>5</b>	<b>Violation du FDT dans les KCM's</b>	<b>69</b>
5.1	Calcul numérique de la fonction de réponse linéaire . . . . .	70
5.1.1	Méthode sans champ . . . . .	70
5.1.2	Calcul de la fonction de réponse à l'énergie . . . . .	73
5.2	Modèle FA . . . . .	74
5.2.1	Observables locales . . . . .	74
5.2.2	Observables globales . . . . .	77
5.2.3	Observables dans l'espace de Fourier . . . . .	80
5.2.4	Cas des dimensions supérieures . . . . .	83
5.3	Modèle East . . . . .	86
5.3.1	Observables locales . . . . .	86
5.3.2	Observables globales . . . . .	94
5.3.3	Observables non-locales . . . . .	101
5.3.4	Cas des dimensions supérieures . . . . .	108
5.4	Conclusion . . . . .	108
	<b>Conclusion . . . . .</b>	<b>111</b>
	<b>Bibliographie . . . . .</b>	<b>113</b>

# CHAPITRE 1

## Phénoménologie de la transition vitreuse

---

### Sommaire

---

1.1	Les systèmes vitreux . . . . .	2
1.2	Ralentissement spectaculaire de la dynamique . . . . .	3
1.3	La fragilité des verres . . . . .	5
1.4	Relaxation des systèmes vitreux . . . . .	5
1.5	Plan de la thèse . . . . .	6

---

Dans ma thèse, je me suis intéressé à la dynamique lente et vieillissante (hors-équilibre) des systèmes vitreux à l'aide de systèmes modèles. Avant de détailler mon étude, il convient de rappeler quelques notions essentielles sur la dynamique vitreuse.

## Introduction

La physique des systèmes désordonnés reste encore incomprise à ce jour. L'activité scientifique sur ce sujet n'a cessé de croître ces dernières années qu'elle soit expérimentale, théorique ou numérique. Pourtant aucune théorie pouvant décrire tout l'ensemble de leurs propriétés ne semble émerger. La difficulté majeure de la compréhension de ces systèmes provient d'un état particulier qu'ils possèdent en commun : *l'état vitreux*.

La transition vitreuse est un phénomène très courant. Ses implications sont extrêmement variées et touchent de nombreux domaines scientifiques : biologie, géologie (verres volcaniques), astrophysique (l'eau des comètes est sous forme vitreuse), archéologie, science des matériaux, etc. Au niveau technologique, au-delà des applications courantes des verres de silice dans la fabrication des récipients, de vitres ou de systèmes optiques, la plupart des polymères synthétiques se classent dans cette catégorie, ainsi que les colloïdes et les milieux granulaires qui possèdent une transition de blocage assimilable à la transition vitreuse sans oublier le poids économique croissant des fibres optiques et autres verres métalliques à l'avenir prometteur. Ces quelques exemples donnent un aperçu de la généralité et de l'importance du phénomène de *transition vitreuse*.

### 1.1 Les systèmes vitreux

Lorsqu'on refroidit un liquide, celui-ci peut cristalliser mais il peut aussi rester liquide bien que sa température soit inférieure à sa température de fusion  $T_f$  : on parle alors de *liquide surfondu*. Si on continue de refroidir le système, il existe une température, appelée température de transition vitreuse  $T_g$ , au-dessous de laquelle le liquide ne coule plus : le liquide est devenu un *verre*. Les verres sont souvent classés soit dans l'état solide, on parle alors de *solide amorphe* afin de les distinguer de l'état cristallin car ils ne possèdent pas d'ordre à longue portée, soit dans l'état liquide, on parle alors de *liquide visqueux* car ils possèdent des propriétés de *rigidité* contrairement aux liquides classiques.

La façon la plus classique de créer un verre est de réaliser une trempe à très basse température d'un liquide. Il faut, de plus, que cette trempe soit réalisée assez rapidement de manière à empêcher toute cristallisation. En d'autres termes, en refroidissant rapidement le liquide, on le fige dans un état désordonné empêchant aux particules de s'organiser sur les sites d'un réseau cristallin.

Comme le montre la figure 1.1, la transition vitreuse peut être observée en représentant l'enthalpie  $H$  (ou le volume spécifique  $V_s$ ) en fonction de la température. Lors du passage à l'état vitreux, on observe un brusque changement de pente dans l'énergie à la température  $T_g$ . Cette température  $T_g$  va dépendre de la cinétique de refroidissement (voir figure 1.1). Une fois dans la phase vitreuse, les propriétés du systèmes vont évoluer très lentement : on se trouve en présence d'un *système hors-équilibre*. À ce jour, la plupart des études portant sur la dynamique des liquides surfondus ont pourtant été

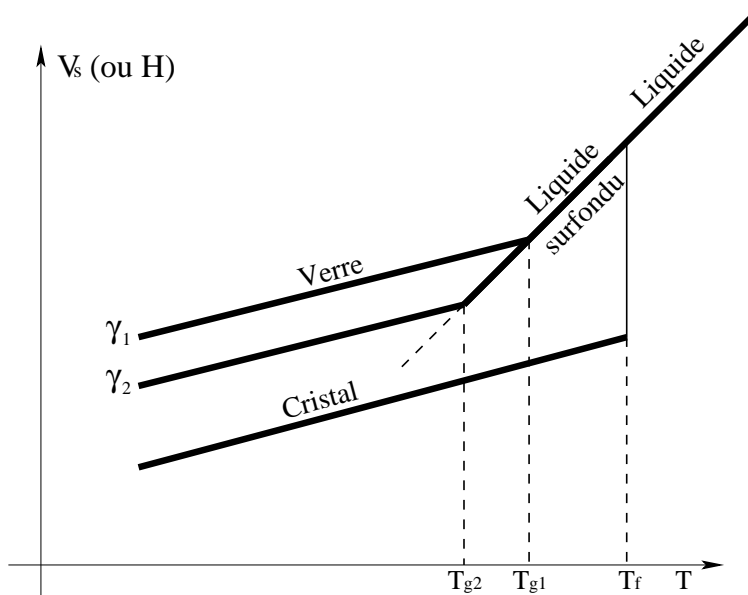


FIG. 1.1 – Diagramme de phase schématisé montrant la continuité de la phase liquide vers la phase surfondue. On a représenté ici le volume spécifique  $V_s$  (ou l'enthalpie  $H$ ) en fonction de la température  $T$ . On définit  $T_g$  comme étant la température où a lieu le changement de pente dans le volume spécifique. On a représenté deux taux de refroidissement  $\gamma_1 > \gamma_2$ . Plus ce taux sera grand, plus  $T_g$  sera grand  $T_{g1} > T_{g2}$ . Aucune singularité n'apparaît au niveau de la température de fusion  $T_f$ .

réalisées à l'équilibre (du point de vue de Boltzmann) donnant accès aux outils issus de la physique statistique et facilitant ainsi la compréhension des résultats. Des études ont toutefois été menées sur des systèmes hors-équilibre (polymères, gels, ...). La plupart des résultats théoriques ont été obtenus dans le cadre de théorie champ moyen et sont basés sur la mesure de la violation du théorème fluctuation-dissipation.

## 1.2 Ralentiement spectaculaire de la dynamique

Afin de décrire la transition vitreuse, nous allons nous restreindre aux liquides qui restent l'une des plus grandes classes de systèmes vitreux. Pour des températures suffisamment hautes, le temps de relaxation typique des liquides,  $\tau_\alpha$ , est de l'ordre de la picoseconde [1], c'est-à-dire microscopiquement petit. Ce petit temps de relaxation montre que dans les liquides, les particules bougent rapidement et font des mouvements qui ressemblent, sur l'ordre de la picoseconde, à des trajectoires de particules browniennes. Ainsi, si on décroît la température  $T$ , on s'attend à ce que le temps de relaxation augmente puisque la vitesse moyenne des particules va décroître par un facteur  $T^{1/2}$ . Néanmoins, si on étudie de manière quantitative la dépendance de  $\tau_\alpha$  avec la température, on trouve qu'une décroissance de température d'un facteur deux peut engendrer une augmentation de  $\tau_\alpha$  de plusieurs décades comme le montre la figure 1.2 ( $\tau_\alpha$  et la viscosité  $\eta$  ont des dépendances similaires en température). Cette augmentation importante pourrait être assimilée à un ralentiement critique associé à une transition de phase du second ordre mais dans ce cas, le ralentiement est observé pour un faible

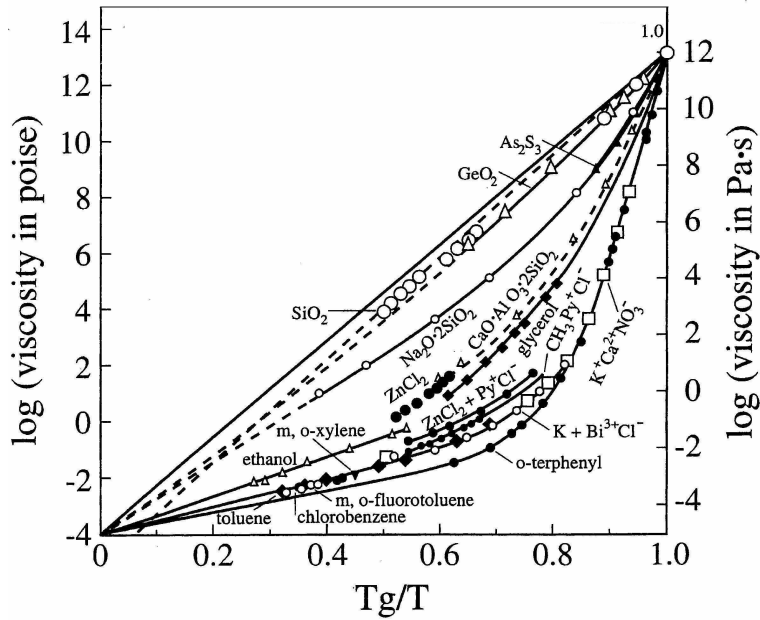


FIG. 1.2 – Viscosité de différents liquides vitrifiables en fonction de  $T_g/T$ . Extrait de [2].

pourcentage de la température critique alors que pour les systèmes vitrifiables, il est observé sur un intervalle de température cent fois plus grand [3]. Identifier et comprendre les mécanismes microscopiques responsables de ce ralentissement spectaculaire de la dynamique reste les grands challenges de la physique des systèmes vitreux.

Ediger *et al.* [4] et beaucoup d'autres chercheurs pensent que la transition vitreuse n'est pas une transition de phase du premier ordre mais un événement cinétique dépendant des échelles de temps expérimentales et de réarrangement du système. Dans cette vision, la transition vitreuse serait un phénomène purement dynamique. Un des premiers travaux sur la transition est l'œuvre de Kauzmann [5] qui a tenté de la relier la transition vitreuse avec la thermodynamique. Il a ainsi essayé de trouver une relation entre  $\gamma(T)$  et la différence d'entropie qui existe entre un cristal et un liquide  $\Delta S = S_{\text{liquide}}(T) - S_{\text{solide}}(T)$ . Une autre théorie ayant permis en partie de comprendre certains aspects de ce ralentissement est la théorie des modes couplés (MCT) qui prédit un arrêt de la dynamique dans certains liquides dont l'origine serait une interaction non-linéaire des fluctuations de densité (voir [2] pour une présentation de cette théorie). On peut citer aussi d'autres théories célèbres comme les théories de volume libre développées par Flory et Cohen [6], les théories entropiques dues à Adam, Gibbs et Di Marzio [7] et l'approche par paysage en énergie introduite par Stillinger et Weber [8]. Toutefois aucun cadre théorique à l'heure actuelle n'est capable de décrire *tous* les aspects de la dynamique relaxationnelle d'un liquide sur toute la gamme de température.

### 1.3 La fragilité des verres

Étant donné la composition chimique très différente des liquides présentés sur la figure 1.2, l'augmentation forte de  $\eta(T)$  se produit sur des échelles de température très différentes ce qui rend la comparaison des courbes difficiles. Afin de contourner ce problème, il est couramment introduit une température de transition vitreuse  $T_g$ , définie par  $\eta(T_g) = 10^{12}$  Pa.s correspondant à  $10^{13}$  Poise. Il suffit ensuite de représenter  $\eta(T)$  en fonction de  $T_g/T$  comme le montre la figure 1.2. On voit sur cette figure que les différentes courbes pour les différents composés ne se superposent pas en une courbe maîtresse mais on peut toutefois distinguer deux familles : certains des liquides semblent avoir une viscosité qui obéit à la loi d'Arrhénius  $\ln(\eta(T)) \sim 1/T$  alors que d'autres ont une dépendance plus forte avec  $T$  à l'approche de  $T_g$ . On appellera respectivement ces deux familles les verres forts et les verres fragiles [9]. Une des définitions possibles de la fragilité  $m$  est donnée par la relation

$$m = \left. \frac{d \log_{10} \eta}{d T_g/T} \right|_{T=T_g} \quad (1.1)$$

c'est-à-dire que  $m$  pour chaque composé est simplement donné par la pente au niveau de  $T_g$  sur la figure 1.2. En utilisant cette définition, on trouve des valeurs de fragilité allant de 15 pour les verres forts à 200 pour les verres fragiles.

### 1.4 Relaxation des systèmes vitreux

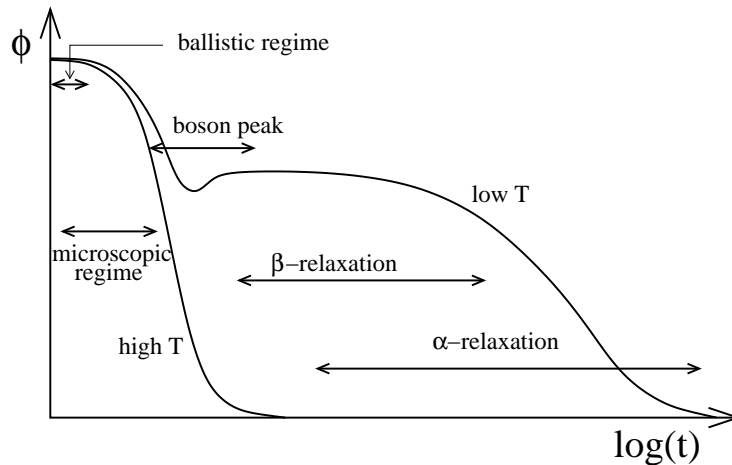


FIG. 1.3 – Dépendance temporelle typique d'une fonction de corrélation. La courbe de gauche est la corrélation d'un liquide alors que celle de droite est celle d'un liquide surfondu. Extrait de [2].

Afin de mieux comprendre la relaxation des systèmes vitreux, il est nécessaire de l'étudier au niveau microscopique. Nous avons représenté de manière schématique sur la figure 1.3, la dépendance temporelle d'une fonction de corrélation typique (par exemple le facteur de structure dynamique  $F(q, t)$ ). On voit que dans le cas des basses températures, cette fonction de corrélation est assez complexe. À temps court, nous avons

un régime microscopique qui, contrairement au cas du liquide, ne décroît pas à zéro de manière exponentielle mais atteint un plateau comme ce serait le cas pour un cristal. L'origine de ce plateau correspond aux vibrations des particules autour de leurs positions initiales. Cela provient du fait que dans les systèmes désordonnés, chaque particule est piégée par ses voisines qui l'empêchent de faire des déplacements plus grands et qui la forcent à bouger seulement dans cette cage. Ce phénomène est d'ailleurs appelé couramment *l'effet de cage*. Il faut noter que les particules qui forment la cage sont elles-mêmes piégées par leurs voisines et ne peuvent que vibrer. On observe au début de ce plateau, une légère courbure attribuée à des modes fréquentiels dont la nature est encore débattue et qu'on appelle le « pic boson ». Pour des temps beaucoup plus longs (l'échelle de la figure 1.3 est logarithmique) les particules peuvent s'échapper de leur cage et ainsi les fonctions de corrélation peuvent décroître de nouveau. Cette décroissance finale n'est pas donnée par une exponentielle simple mais elle est représentée par une fonction de Kohlrausch-Williams-Watts (KWW)

$$\Phi(t) = A e^{-\left(\frac{t}{\tau_\alpha}\right)^\beta} \quad (1.2)$$

où  $\beta$  est appelé l'exposant d'étirement qui est inférieur à 1. L'existence de cet étirement dans les fonctions de corrélation a longtemps intrigué les chercheurs et a donné lieu récemment à un nouveau champ d'étude : *l'hétérogénéité dynamique* que nous décrirons à la section 2.2.

## 1.5 Plan de la thèse

Nous avons vu qu'à l'approche de la transition vitreuse, la dynamique des systèmes vitreux se ralentit de manière spectaculaire et devient hétérogène. Des questions fondamentales se posent : quelle est l'origine de ce ralentissement de la dynamique dans les liquides surfondus et dans les verres sachant que les propriétés structurales ne dépendent que très peu de la température ? Quelle est la nature de la dynamique à l'approche de la transition vitreuse ? Quel est le rôle de l'hétérogénéité dynamique au ralentissement critique de la dynamique ? Comment évolue cette hétérogénéité dynamique temporellement et spatialement ?

Notre étude sera basée sur les différents outils qui ont fait leur preuve dans l'étude des systèmes champ moyen, comme la mesure de la violation du théorème fluctuation-dissipation, bien qu'ici on s'intéresse à des systèmes où l'ensemble des fluctuations doivent être prises en compte. Notre étude s'appuie sur des résultats de deux modèles issus de la classe de modèles à contraintes cinétiques (KCM's) particulièrement utilisés dans l'étude de la dynamique des systèmes vitreux [10, 11, 12].

Notre étude va être développée ainsi : dans le chapitre deux, je présenterai les différents résultats connus sur les systèmes hors-équilibre, l'hétérogénéité dynamique et je discuterai la pertinence des KCM's pour ce type de problème. Dans le chapitre trois, une étude comparative avec des résultats expérimentaux sera effectuée concernant le temps de de vie de l'hétérogénéité dynamique dans les KCM's étudiés. Ensuite dans le chapitre quatre, je ferai une étude détaillée de la dynamique hors-équilibre de deux KCM's, l'un modélisant les verres forts, l'autre les verres fragiles en détaillant les propriétés microscopiques ainsi que les différents régimes. Je présenterai aussi dans ce chapitre les méthodes numériques mises en œuvre pour simuler les KCM's ainsi

que différents résultats dans le régime de vieillissement des modèles étudiés. Enfin dans le chapitre cinq, je donnerai les résultats de nos mesures de la violation du théorème fluctuation-dissipation dans les KCM's étudiés. De plus, je décrirai comment nous avons fait pour mesurer la réponse linéaire nécessaire à l'obtention de cette violation. La plupart des résultats numériques présentés dans ces deux derniers chapitres seront comparés à des résultats analytiques obtenus en collaboration avec P. Sollich, P. Mayer et J. P. Garrahan.





# CHAPITRE 2

## Hétérogénéité dynamique, vieillessement et KCM's

---

### Sommaire

---

<b>2.1 Vieillessement et théorème fluctuation-dissipation (FDT)</b>	<b>10</b>
2.1.1 Systèmes vieillissants	10
2.1.2 Généralisation du FDT	11
<b>2.2 Hétérogénéité dynamique</b>	<b>14</b>
2.2.1 Dynamique homogène et dynamique hétérogène	14
2.2.2 Violation de la relation de Stokes-Einstein	15
2.2.3 Mesure des fluctuations de la dynamique	15
2.2.4 Caractérisation de l'hétérogénéité dynamique	16
<b>2.3 Les Modèles à contraintes cinétiques (KCM)</b>	<b>16</b>
2.3.1 Concepts généraux	16
2.3.2 Présentation des modèles étudiés	17
2.3.3 Le modèle de Fredrickson-Andersen (FA) et le modèle East	18
<b>2.4 Objet de l'étude</b>	<b>21</b>

---

## 2.1 Vieillissement et théorème fluctuation-dissipation (FDT)

### 2.1.1 Systèmes vieillissants

Comme je l'ai dit à la section 1.1 un verre est un système hors-équilibre : le système ne pourra plus atteindre son état d'équilibre sur des échelles de temps expérimentalement ou numériquement accessibles. Dans cet état hors-équilibre, les propriétés physiques ne sont pas stationnaires contrairement à l'équilibre et le système vieillit [13]. Expérimentalement, le vieillissement a été étudié au niveau macroscopique dans des systèmes aussi divers que les polymères [14], les verres de spin [13] et structuraux [15, 16], la matière molle [17]. Une compréhension complète de l'état vitreux hors-équilibre reste un challenge théorique central [13].

Les études théoriques de modèles champ moyen ont fourni d'importantes perspectives sur l'étude de la dynamique vieillissante des verres de spin et structuraux [13, 18, 19]. Dans les modèles champ moyen, l'équilibre thermique n'est jamais atteint en dessous d'une température critique  $T_c$  et le vieillissement peut être décrit par des mouvements dans un paysage en énergie de plus en plus plat [20]. L'invariance par translation dans le temps est brisée. Les mesures effectuées dans les systèmes vieillissants dépendent alors de l'âge du système  $t_w$  correspondant au temps écoulé depuis sa création (typiquement la trempe). Afin de tenir compte de  $t_w$  dans les mesures, on est obligé de définir des observables à deux temps comme les fonctions de corrélation connexes d'une observable générique  $\phi(t)$

$$C(t, t_w) = \langle \phi(t)\phi(t_w) \rangle - \langle \phi(t) \rangle \langle \phi(t_w) \rangle \quad (2.1)$$

avec  $t \geq t_w$  ou la fonction de réponse impulsionnelle à deux temps correspondante

$$R(t, t_w) = T \left. \frac{\delta \langle \phi(t) \rangle}{\delta h(t_w)} \right|_{h=0} \quad (2.2)$$

où  $h$  dénote le champ conjugué thermodynamiquement à l'observable  $\phi$  afin que la perturbation à l'Hamiltonien (ou la fonction de l'énergie  $E$ ) est  $\delta E = -h\phi$  et  $\langle \dots \rangle$  indique une moyenne sur différentes conditions initiales. Il faut noter que la température a été absorbée dans la définition de la fonction de réponse. On définit aussi la réponse intégrée  $\chi(t, t_w)$  plus facilement accessible dans les expériences comme

$$\chi(t, t_w) = \int_{t_w}^t dt' R(t, t'). \quad (2.3)$$

Les différentes mesures de  $C(t, t_w)$  [21] obtenues révèlent que dans une bonne approximation,  $C(t, t_w)$  peut être écrite comme la somme de deux contributions

$$C(t, t_w) = C_{stat}(t - t_w) + C_{ag}(t, t_w). \quad (2.4)$$

La première contribution  $C_{stat}(t - t_w)$  est stationnaire et  $C_{ag}(t, t_w)$  est la partie vieillissante qui peut souvent être approximée par une loi d'échelle

$$C_{ag}(t, t_w) = \tilde{C} \left( \frac{t}{t_w} \right). \quad (2.5)$$

Cette loi d'échelle a été observée dans de nombreux modèles [21] et décrit ce qu'on appelle du « vieillissement simple ». Néanmoins, des déviations par rapport à cette loi ont aussi été observées dans quelques expériences. Ainsi, on a pu observer des lois d'échelles du type  $t/t_w^\delta$  avec  $\delta < 1$ , notamment dans les verres de spin [22]; on parle alors de « sous-vieillissement ». Le cas du « sur-vieillissement »,  $\delta > 1$  a quand à lui aussi été observé dans, par exemple, des suspensions de laponite [23].

### 2.1.2 Généralisation du FDT

#### Cas des systèmes à l'équilibre

À l'équilibre, la dérivée de la fonction de corrélation  $C(\tau)$  et la fonction de réponse  $R(\tau)$  sont reliées par le théorème fluctuation-dissipation (FDT)

$$R(\tau) = \frac{\partial}{\partial t_w} C(\tau) \quad (2.6)$$

où  $\tau = t - t_w$ . Il est à noter que le FDT permet notamment aux expérimentateurs de déterminer par des mesures de susceptibilité, les fonctions de corrélation à l'équilibre qui restent dans la plupart des expériences inaccessibles par mesure directe. À l'inverse, il est plus facile dans les simulations numériques de mesurer les fonctions de corrélation  $C(\tau)$  que de mesurer la susceptibilité  $\chi(\tau)$ .

#### Cas des systèmes hors-équilibre

**Cas des systèmes champ moyen** Dans le régime de vieillissement, ce théorème n'est plus vérifié. Toutefois, il existe une forme généralisée [24] valable dans le régime de vieillissement donnée par

$$R(t, t_w) = X(t, t_w) \frac{\partial}{\partial t_w} C(t, t_w), \quad (2.7)$$

où  $X(t, t_w)$  est appelé le rapport fluctuation-dissipation (FDR). À l'équilibre le FDT (Éq. 2.6) impose  $X(t, t_w) = 1$  pour tous les temps. On définit la limite asymptotique de  $X(t, t_w)$  comme

$$X^\infty = \lim_{t_w \rightarrow \infty} \lim_{t \rightarrow \infty} X(t, t_w). \quad (2.8)$$

Dans les verres de spin en champ moyen la dépendance temporelle pour les deux arguments du FDT est paramétrée par les fonctions de corrélation  $X(t, t_w) \sim X(C(t, t_w))$  aux temps longs. Ceci a laissé supposer que les systèmes vieillissants pourraient être caractérisés par une température effective [24], définie en fonction du FDR par la relation

$$T_{eff}(t, t_w) = \frac{T}{X(t, t_w)}. \quad (2.9)$$

Physiquement, la relaxation des systèmes vitreux a lieu sur des échelles de temps bien séparées [19]. En champ moyen on a  $T_{eff}(C(t, t_w))$ , Il est alors aisé de penser que chaque échelle de temps pourrait être associée à une température effective [25]. Une interprétation plus thermodynamique des températures effectives a été donnée en la reliant au concept de brisure de symétrie des répliques [26].

La figure 2.1 donne une représentation graphique du FDT pour un système type Lennard-Jones en représentant paramétriquement la susceptibilité  $\chi(t, t_w)$  en fonction de la fonction de de corrélation  $C(t, t_w)$ . Il est important ici de bien respecter certaines règles afin d'être sûr de pouvoir mesurer le FDR directement à l'aide de cette représentation. Ainsi, il faut utiliser des fonctions de corrélation connexes sinon cela peut mener à des interprétations et des mesures fausses du FDR [21]. De plus, comme nous le verrons ci-dessous, la relation (2.7) impose que la représentation graphique soit paramétrée par  $t_w$  à  $t$  fixe et non l'inverse comme cela est fait sur la figure 2.1 car cela peut donner une mesure incorrecte du FDR.

Cette figure donne le scénario typique de ce qu'on obtient dans les systèmes champ moyen. À temps court, pour  $t - t_w = O(1)$ , le FDT est vérifié. Ce régime correspond au régime de quasi-équilibre. Cette contribution de quasi-équilibre provient des vibrations des particules autour de leurs positions initiales. À temps longs  $t - t_w = O(t_w)$ , le FDT est violé. Ce régime temporel correspond au régime de la relaxation de notre système. On peut extraire le FDR en mesurant la pente de la courbe et ainsi extraire la température effective du système via la relation  $T_{eff} = T/X$  (Éq. 2.9).

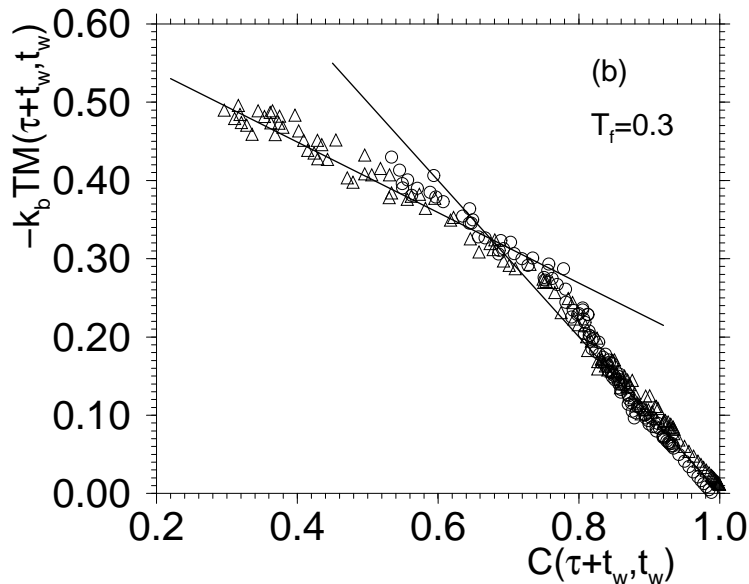


FIG. 2.1 – Extrait de [27]. Représentation graphique du théorème fluctuation-dissipation (FDT) pour un liquide de type Lennard-Jones : les auteurs ont représenté paramétriquement les fonctions de réponse  $\chi(t, t_w) = TM(\tau + t_w, t_w)$  en fonction des fonctions de corrélation  $C(\tau + t_w, t_w)$  avec  $\tau = t - t_w$ , pour une valeur de  $t_w$  fixe,  $t$  étant le paramètre. On distingue deux régimes. Dans le premier correspondant à  $C(\tau + t_w, t_w)$  grand, le FDT (représenté graphiquement par la ligne noire à droite) est vérifié, on se trouve dans le régime de quasi-équilibre. À temps plus long, le FDT n'est plus vérifié, la pente de la droite noire de gauche nous donne la valeur du FDR. Dans cette représentation (incorrecte) du FDT, les auteurs ont trouvé  $X^\infty = 0.45$  alors qu'une étude récente [28], utilisant des observables paramétrisées par  $t_w$  a trouvé  $X^\infty = 0.38$ .

**Cas des systèmes non champ moyen** Pris dans leur ensemble, ces résultats donnent une description champ moyen très intéressante et ont donné lieu à de nombreux tra-

vaux expérimentaux et numériques (voir [29] pour une revue). Néanmoins, la large applicabilité du scénario champ moyen reste floue. Tandis que certaines expériences et simulations semblent confirmer l'existence d'une température effective bien définie [30, 31, 32], d'autres études ont révélé des limites au scénario champ moyen. Des expériences ont, pour le moment, reporté des violations anormalement importantes associées à la dynamique intermittente [33, 34, 35, 36], tandis que les études théoriques de systèmes modèles ont trouvé des fonctions de réponse non-monotones (voir figure 2.2) et même négatives [37, 38, 39, 40, 41] et des FDR's mal définis ou dépendant des observables [42]. Dans la plupart de ces cas, on s'attendait à ce désaccord avec les prédictions champ moyen puisque de nombreux systèmes physiquement intéressants ne sont pas de type champ moyen. En fait pour de nombreux systèmes la dynamique est plus complexe et montre des processus thermiquement activés et une dynamique spatialement hétérogène. Du point de vue théorique, il est ainsi important de comprendre quand le concept champ moyen d'une température effective reste valable.

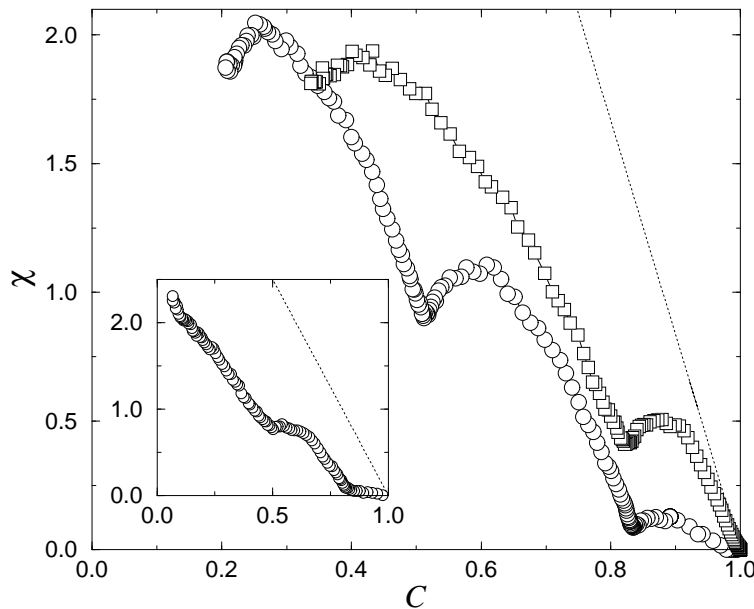


FIG. 2.2 – Extrait de [43]. Représentation paramétrique de la susceptibilité  $\chi(t, t_w)$  en fonction de la fonction d'autocorrélation à deux temps  $C(t, t_w)$  pour un modèle de spins reproduisant une dynamique vitreuse. On voit clairement que  $\chi$  n'est pas monotone et que le scénario est très différent du cas champ moyen.

Il a été réalisé plus tard que, bien que les fonctions de réponse non-monotones soient correctes et physiques [44], elles n'empêchaient pas de définir un FDR avec des propriétés robustes sur les lois d'échelles. La confusion provenait de l'utilisation d'une définition incorrecte du FDR où la dérivée par rapport à  $t_w$  de l'équation (2.7) a été remplacée par une dérivée par rapport à  $t$  pour des commodités numériques que nous détaillerons à la section 5.1. Sur la représentation graphique du FDT, cela correspond à fixer  $t_w$  et laisser  $t$  varier le long de la courbe, plutôt que la procédure inverse correcte où  $t_w < t$  paramétrise la courbe prise pour un temps  $t$  fixe. Comme cela a été souligné de nombreuses fois, [42, 45, 28], cette procédure peut donner lieu à des comportements

complètement différents ou au moins à des valeurs incorrectes du FDR.

Malheureusement, la dérivée par rapport à  $t_w$  dans la définition du FDR rend la mesure numérique difficile. De la même manière, il est normalement difficile d'obtenir la réponse intégrée  $\chi(t, t_w)$  comme fonction dépendante de  $t_w$  pour un temps  $t$  fixe postérieur. Néanmoins de nouvelles méthodes numériques pour accéder directement à la fonction de réponse linéaire dans les simulations ont récemment été développées [28, 46, 47, 48] et ont rendu possible l'étude systématique du FDR dans différents modèles comme les modèles à contraintes cinétiques (KCM) (voir section 2.3).

## 2.2 Hétérogénéité dynamique

### 2.2.1 Dynamique homogène et dynamique hétérogène

La notion d'hétérogénéité dynamique renvoie à l'image physique suivante. Imaginons un échantillon macroscopique d'un liquide surfondu pour lequel une fonction de relaxation moyenne  $\phi(t)$  qui sonde la dynamique relaxationnelle relaxe de manière non-exponentielle (par exemple KWW). Deux scénarios extrêmes peuvent expliquer cet étirement [49] :

- la dynamique est *hétérogène*, c'est-à-dire qu'à cause du désordre dans le système, chaque particule possède un environnement légèrement différent et ainsi l'échelle de temps pour la relaxation exponentielle diffère pour les différentes particules. La fonction de relaxation moyenne est ainsi donnée par une moyenne sur différentes fonctions exponentielles ayant chacune leur propre échelle de temps ce qui peut donner lieu à une exponentielle étirée.
- la dynamique est *homogène*, toutes les particules relaxent de la même façon, c'est-à-dire que chacune relaxe avec une fonction exponentielle étirée ayant le même exposant d'étirement. Ainsi, la fonction de relaxation moyenne sera une fonction de KWW (voir Éq. 1.2) avec le même exposant  $\beta$ .

Il a ainsi été mis en évidence par des simulations [50] que dans un liquide surfondu certaines particules parcourent de longues distances alors que d'autres zones sont complètement figées. Ces sous-régions sont corrélées spatialement induisant des mouvements coopératifs des particules qui les composent.

La théorie d'Adam-Gibbs est la première à avoir introduit la notion de *coopérativité*. Ils ont ainsi pu relier la dépendance en température du temps de relaxation des systèmes vitreux avec la dépendance en température de la taille des régions se réarrangeant de manière coopérative. Dans leur théorie, le temps de relaxation est relié à l'entropie configurationnelle par

$$\tau_\alpha \propto \eta \propto \exp[C/(TS_c(T))], \quad (2.10)$$

où  $C$  est une constante,  $T$  la température et  $S_c$  l'entropie configurationnelle avec  $S_c = k_b \ln N_c$ ,  $N_c$  étant le nombre de configurations accessibles par le système. Ainsi, plus le système sera coopératif, plus  $N_c$  sera faible, impliquant une augmentation de  $\tau$  selon une loi de type VFT  $\tau \propto \exp(C/(T - T_k))$  où  $T_k$  est la température de Kauzmann correspondant à une entropie nulle.

### 2.2.2 Violation de la relation de Stokes-Einstein

La présence de cette hétérogénéité a des implications importantes pour la relation de Stokes-Einstein reliant la constante de diffusion  $D$  et le temps de relaxation. Imaginons qu'on décompose le système en régions de tailles mésoscopiques. Si le système est hétérogène, le temps de relaxation dans chacune de ces régions,  $\tau_i$ , dépendra de la région  $i$ . En admettant que dans chacune de ces régions, la constante de diffusion est inversement proportionnelle au temps de relaxation  $\tau_i$ , nous avons alors  $D_i \propto T/\eta_i \propto \tau_i^{-1}$  comme prédit par la relation de Stokes-Einstein. Bien que cette relation soit exacte dans chaque sous-ensemble de l'échantillon, nous avons que  $D = \langle D_i \rangle_i$  n'est pas proportionnel à  $\tau = \langle \tau \rangle_i$  et ainsi le produit  $D\tau$  n'est pas constant. Il existe donc bien un *découplage* entre ces deux quantités qui est une conséquence directe de la présence de l'hétérogénéité dynamique.

### 2.2.3 Mesure des fluctuations de la dynamique

On voit d'après les deux scénarios présentés ci-dessus que mesurer l'hétérogénéité dynamique revient à mesurer les fluctuations spatio-temporelles de fonctions de relaxation locales. Hurley et Harrowell ont montré [50], en se basant sur l'étude de disque mou à deux dimensions, que des sous-régions d'un système peuvent avoir une dynamique coopérative et que la taille de ces sous-régions augmente avec la densité des disques, impliquant une augmentation des corrélations spatiales de la dynamique. Ce type d'observation a motivé l'introduction de fonction de corrélation à quatre points [51] (deux points dans l'espace, deux points dans le temps)

$$C_4(\vec{r}, t) = \langle \delta\rho(\vec{r}_0, 0)\delta\rho(\vec{r}_0, t)\delta\rho(\vec{r}_0 + \vec{r}, 0)\delta\rho(\vec{r}_0 + \vec{r}, t) \rangle - \langle \delta\rho(\vec{r}_0, 0)\delta\rho(\vec{r}_0, t) \rangle \langle \delta\rho(\vec{r}_0 + \vec{r}, 0)\delta\rho(\vec{r}_0 + \vec{r}, t) \rangle, \quad (2.11)$$

où  $\delta\rho(\vec{r}, t)$  est une fluctuation de densité à la position  $\vec{r}$  à l'instant  $t$ . Cette fonction quantifie la probabilité suivante : si un évènement se produit en un point  $\vec{r}_0$  du volume impliquant une décorrélation de la fonction de corrélation locale sur l'échelle de temps  $t$ , quelle est la probabilité qu'un évènement similaire se produise en un autre point  $\vec{r}_0 + \vec{r}$  du volume dans le même intervalle de temps ? En fait c'est l'intégrale sur le volume de  $C_4(\vec{r}, t)$  qui permet de mesurer les fluctuations des fonctions de corrélation énoncées ci-dessus. On définit alors une susceptibilité quatre points

$$\chi_4(t) = \rho \int d^3\vec{r} C_4(\vec{r}, t) \quad (2.12)$$

( $\rho$  est la valeur moyenne de la densité) qui donne bien la variance des fonctions des fonctions de corrélation

$$\chi_4(t) = N \langle \delta C^2(t) \rangle = N (\langle C^2(t) \rangle - \langle C(t) \rangle^2) \quad (2.13)$$

où  $C(t)$  est la fonction de corrélation instantanée [52]

$$C(t) = \frac{1}{V} \int d^3\vec{r} \delta\rho(\vec{r}, t)\delta\rho(\vec{r}, 0). \quad (2.14)$$

Cette fonction permet de quantifier la coopérativité dans le système. Cette fonction exhibera un pic à l'instant où la dynamique est la plus hétérogène dans le milieu.



Cette quantité étant proportionnelle au volume des régions ayant une dynamique coopérative, on peut en extraire une longueur de corrélation dynamique  $\xi(t)$  quantifiant les hétérogénéités spatiales responsables du ralentissement de la dynamique [53, 52, 54].

#### 2.2.4 Caractérisation de l'hétérogénéité dynamique

L'étude théorique de l'interaction entre une longueur d'échelle dynamique pertinente et des processus thermiquement activés dans le régime hors-équilibre des systèmes désordonnés est clairement un défi. Ce problème a été étudié de manière très différente comme nous allons le voir de manière succincte dans cette section.

Les verres de spin représentent une classe particulière de matériaux qui ont été étudiés en détail au moyen d'expériences, de simulations et de théories [13]. Pour ces systèmes, la théorie de champ moyen fournit un ensemble de prédictions détaillées en particulier dans le régime de vieillissement [19, 55] sans prendre en compte de manière spécifique la croissance d'une longueur de corrélation dynamique ou des processus activés thermiquement. À l'opposé, plusieurs approches phénoménologiques se sont focalisées sur les excitations spatiales réelles. Les prédictions résultantes [56, 57, 58] diffèrent de celles en champ moyen et le vieillissement en particulier serait associé à la croissance logarithmique avec le temps d'une longueur de corrélation dynamique. Cette longueur est supposée jouer un rôle crucial dans les processus de mémoire et de rajeunissement observés expérimentalement [59, 60, 61, 62]. Ce lien qui a été confirmé numériquement [63, 64]. Il existe des tentatives théoriques pour étendre le cadre champ moyen afin d'inclure les fluctuations spatiales et les échelles de longueur dynamiques [65, 66, 67, 68, 69, 70].

La situation est en quelque sorte similaire pour les verres structuraux. Tandis que les théories sur le vieillissement sont maintenant bien établies [18], plusieurs perspectives alternatives soutiennent que des échelles de longueur et des fluctuations dynamiques pourraient jouer un rôle important [71, 12, 72]. Celles-ci incluent le régime de vieillissement. Tout comme le cas des verres de spin, des extensions à la théorie champ moyen sont faisables en principe [52, 54, 73, 74, 75, 76, 77], mais cela reste une tâche difficile.

Une approche naturelle est de considérer directement des systèmes avec des interactions locales. L'étude de la dynamique vieillissante des modèles à contraintes cinétique (KCM) que nous détaillerons à la section suivante semble très prometteuse puisque ces modèles combinent les caractéristiques nécessaires en terme de degrés (effectifs) de liberté microscopique, en ayant des règles de dynamique locales et en exhibant de la dynamique activée et hétérogène.

### 2.3 Les Modèles à contraintes cinétiques (KCM)

#### 2.3.1 Concepts généraux

Notre étude s'appuie sur l'étude de la dynamique hors-équilibre de modèles de spins facilités de verres dans leur régime de vieillissement suivant une trempe soudaine de haute température à très basse température dans le régime vitreux. Les modèles à spins facilités appartiennent à une famille plus large de modèles à contraintes cinétiques (KCM's). Ceux-ci sont des modèles simple de physique statistique qui possèdent des caractéristiques dynamiques observées dans les matériaux vitreux réels comme les

liquides surfondus [78], les verres de spin [13] ou la matière molle désordonnée [17]. Les KCM's sont définis à partir d'un Hamiltonien généralement sans interactions. La complexité des verres est encodée dans des règles spécifiques gouvernant la dynamique locale qu'on appelle aussi contraintes cinétiques (pour une revue rassemblant des résultats précédemment établis voir [79]).

### 2.3.2 Présentation des modèles étudiés

Dans cette thèse, nous nous sommes focalisés sur les modèles à spins facilités en particulier le modèle de Fredrickson-Andersen [80] (FA) et le modèle East [81] (voir ci-dessous pour une description de ces modèles), mais on s'attend à des comportements similaires dans d'autres modèles KCM's comme les gaz sur réseau à contraintes cinétiques [82]. Ces deux KCM's permettent de modéliser deux propriétés essentielles de la physique des liquides surfondus :

- À basse température, la mobilité est localisée et peu de particules sont mobiles. Les particules apparaissent piégées dans des cages sur de grandes échelles de temps.
- Quand une région de l'espace est mobile, elle influence la mobilité des régions voisines permettant à celles-ci de devenir mobile et propageant ainsi la mobilité dans le système. C'est le concept de facilitation dynamique [80, 83]. L'observation numérique de particules très mobiles bougeant le long de chaînes corrélées est une confirmation de cette idée fondamentale [84].

L'idée du modèle FA [80] était ainsi de concevoir des modèles qui sont simples comparés à des systèmes moléculaires en interaction, mais dont la phénoménologie était en accord avec les observations expérimentales. En particulier, les fonctions de relaxation de ce modèle décroissent en exponentielle étirée et le temps de relaxation dépend de la température en suivant une loi de type super-Arrhénius.

La dynamique hors-équilibre de ces modèles montrent des similitudes avec les observations expérimentales de la dynamique vieillissante des liquides [85, 86]. Initialement, il a été suggéré que le modèle FA posséderait une transition à une température finie similaire à celle prédite dans la théorie des modes couplés (MCT) des liquides surfondus [80]. Il a ensuite été prédit que la plupart des KCM's ne présente pas ce type de singularité et les échelles de temps divergent seulement dans la limite des températures nulles [87, 88, 89]. Cela implique en particulier qu'après une trempe à une température non-nulle, ces systèmes peuvent éventuellement atteindre leur état d'équilibre. Néanmoins la fenêtre de temps du régime de vieillissement devient plus grande à basse température. L'étude détaillée de ce régime de vieillissement est précisément le but de cette thèse.

Récemment, il y a eu un regain d'intérêt pour les KCM's. Ceci est en partie dû au fait que leur dynamique est caractérisée par une hétérogénéité dynamique (voir la sous-section précédente) [90, 91, 92, 93, 94, 95, 71] correspondant à des fluctuations spatio-temporelles non triviales de la relaxation locale (voir la section 2.2). On retrouve ce type de fluctuations dans les liquides surfondus [96].

Des études récentes caractérisent en détails la dynamique hétérogène des KCM's. Elles incluent : des articles définissant et quantifiant les longueurs d'échelles dynamiques pertinentes dans les KCM's à l'équilibre et leurs relations aux échelles de temps de relaxation [88, 89, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 52, 54], des études quan-

titatives et phénoménologiques des conséquences des contraintes cinétiques, incluant la dynamique hétérogène et la dynamique activée, pour la physique des systèmes vitreux [12, 106, 10, 107, 108, 109]; et la définition et l'analyse de nouveaux KCM's où les règles cinétiques ou la géométrie du réseau sont ajustées pour explorer plus en détail les différents comportements possibles qui peuvent être observés dans les modèles de verre [110, 111, 112, 108, 113, 114]. Les nombreuses études récentes ont été à leur tour utile en encourageant des efforts numériques et expérimentaux pour mesurer et caractériser plus précisément, l'hétérogénéité dynamique dans les liquides surfondus [115, 116, 117, 118, 51, 119, 120, 53], la matière granulaire [121, 122], les systèmes colloïdaux [53, 123, 124, 125], les matériaux vitreux mous [126, 127, 128].

### 2.3.3 Le modèle de Fredrickson-Andersen (FA) et le modèle East

#### Définition

Par la suite, notre étude se limitera à deux KCM's : le modèle de Fredrickson-Andersen (FA) [80] et le modèle East. [81]. Ces deux modèles ne diffèrent que par leurs contraintes cinétiques. Ils ont ainsi en commun leur Hamiltonien sans interaction

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N n_i. \quad (2.15)$$

Les  $n_i$  correspondent à la valeur du spin au site  $i$  et  $N$  est le nombre de site. Ces spins sont des variables binaires  $n_i \in \{0; 1\}$  modélisant le champ de mobilité d'un fluide. Ainsi  $n_i = 1$  signifie que les particules sont mobiles au site  $i$  alors que  $n_i = 0$  signifie l'immobilité. Ainsi les  $n_i$  ne représentent pas des particules mais le champ de mobilité au sein du système. Dans la suite de l'étude, nous appellerons de manière indifférente  $n_i = 1$  des excitations, des défauts (pour défauts du champ de mobilité) ou des spins hauts.

Ces modèles possèdent des propriétés thermodynamiques triviales. Ainsi la concentration moyenne des défauts à l'équilibre est donnée par

$$c(T) = \frac{1}{1 + e^{1/T}}. \quad (2.16)$$

Les contraintes cinétiques de ces deux modèles pour  $d = 1$  sont données par

$$\mathcal{C}_i = \begin{cases} 1 - \prod_{\langle j,i \rangle} (1 - n_j) & \text{(Modèle de Fredrickson-Andersen )} \\ n_{i-1} & \text{(Modèle East)} \end{cases}$$

Elles signifient tout simplement que dans le cas du modèle FA, une zone peut devenir mobile (ou immobile) si et seulement si au moins un de ces voisins est mobile. Ceci modélise de manière phénoménologique la facilitation dynamique énoncée plus haut : une particule dans un système encombré a besoin que ses voisines soient elles-mêmes mobiles. Dans le cas du modèle East, la différence vient du fait qu'un spin ne peut changer d'état que si son voisin de gauche est mobile. La condition de balance détaillée impose :

$$n_i = 0 \begin{array}{c} \xrightarrow{\mathcal{C}_i c} \\ \xleftarrow{\mathcal{C}_i (1-c)} \end{array} n_i = 1.$$

### Quelques propriétés des modèles FA et East

**Hétérogénéité dynamique** À haute température,  $c(T \rightarrow \infty) = 1/2$ , la moitié des sites seront des défauts modélisant ainsi la grande mobilité des particules dans les liquides non vitreux.

Par contre à très basse température,  $c \approx e^{-1/T} \ll 1$ , la concentration moyenne en défauts est donc très faible. Si on regarde dans un diagramme spatio-temporel les trajectoires des différents défauts, on s'aperçoit qu'on a des excitations isolées séparées par de grandes zones immobiles qu'on appelle des « bulles » [12] qui semblent être corrélées spatialement. Ces corrélations sont une explication possible de l'hétérogénéité dynamique observée dans les simulations ainsi que dans les expériences [96].

**Dynamique activée** Dans le modèle FA et le modèle East, la dynamique est activée. Conformément aux contraintes cinétiques décrites ci-dessus, la diffusion d'un défaut s'effectue selon cette suite de configurations dans le modèle FA (l'analogie est vraie pour le modèle East)

$$10 \rightarrow 11 \rightarrow 01$$

On voit donc que pour diffuser, un défaut a besoin d'atteindre une configuration intermédiaire de plus haute énergie. Ainsi, pour relaxer, le système doit localement augmenter son énergie : c'est en ce sens qu'on parle de dynamique activée dans ces modèles.

**Temps de relaxation  $\tau_\alpha$**  Afin de caractériser ces modèles, on s'intéresse aux échelles de temps nécessaires à leur relaxation pour différentes températures. Nous avons ainsi étudié la persistance  $P(t)$  moyenne

$$P(t, t_w) = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N P_i(t, t_w) \right\rangle. \quad (2.17)$$

La persistance est définie comme suit :  $P_i(t, t_w) = 1$  si le spin n'a pas changé d'état entre le temps  $t$  et  $t_w$  et  $P_i(t, t_w) = 0$  dans le cas contraire. Nos résultats pour le modèle FA à l'équilibre sont présentés sur la figure 2.3. On voit sur cette figure que les échelles de temps augmentent fortement quand la température diminue (voir figure 2.4). En définissant le temps de relaxation  $\tau_\alpha$  comme  $P(\tau_\alpha, 0) = e^{-1}$ , on trouve que ce temps de relaxation augmente selon une loi d'Arrhénius  $\tau_\alpha \sim \exp(3/T)$  prouvant que le modèle FA modélise un verre fort (voir la section 1.3). Une analyse similaire dans le modèle East montre que le temps de relaxation évolue selon une loi  $\tau_\alpha \sim \exp(1/T^2 \ln 2)$ . Par conséquent, le modèle East modélise les verres fragiles.

**Relaxation en exponentielle étirée** On voit aussi sur la figure 2.3 que les fonctions de persistance à basse température peuvent être décrites par une fonction de KWW (voir Éq. 1.2) avec un exposant d'étirement  $\beta = 0.5$ . Or, c'est à basse température que la dynamique est la plus hétérogène prouvant les relations évoquées aux sections 1.4 et 2.2, entre l'hétérogénéité dynamique et la relaxation en exponentielle étirée.

**Violation de la relation de Stokes-Einstein** Jung et *al.* [10] se sont intéressés à la validité de la relation de Stokes-Einstein  $D\tau_\alpha = \text{constante}$  dans ces modèles. Si

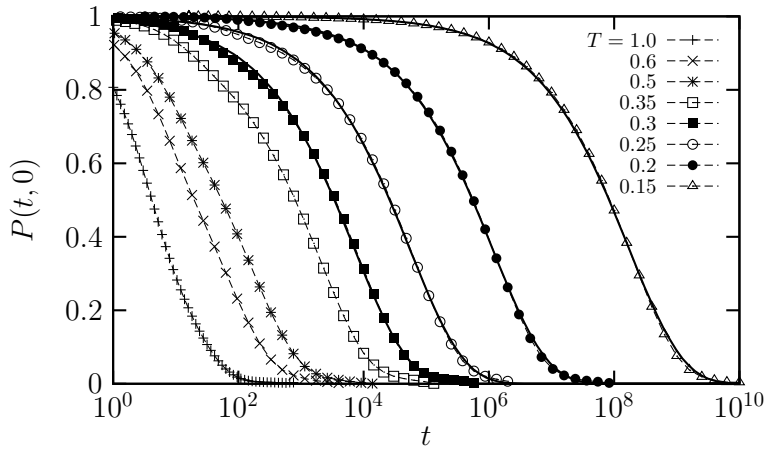


FIG. 2.3 – Fonctions de persistance moyenne à l'équilibre dans le modèle FA pour différentes températures. Les lignes en trait pleins sont des régressions des mesures à basse température effectuée à partir d'une fonction de KWW (voir Éq. 1.2) avec  $\beta = 0.5$ .

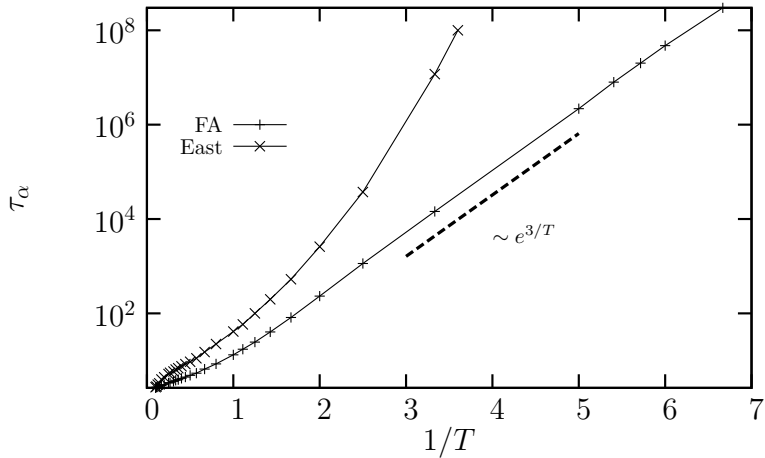


FIG. 2.4 – Évolution du temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température pour le modèle FA et le modèle East. Dans le modèle FA, le temps de relaxation évolue selon une loi d'Arrhénius  $\tau_\alpha \sim \exp(3/T)$  caractéristique des verres forts. Dans le modèle East, cette dépendance est plus forte  $\tau_\alpha \sim \exp(1/T^2 \ln 2)$  caractéristique des verres fragiles.

déterminer le temps de relaxation  $\tau_\alpha$  ne pose aucun problème comme nous l'avons vu ci-dessus, la mesure de  $D$  pose quelques difficultés puisque les défauts ne sont pas conservés par la dynamique. Pour résoudre ce problème, ces auteurs ont eu recours à des particules tests dont la dynamique est gouvernée par celle des défauts. Ainsi une particule test peut se déplacer si et seulement si le site où elle se trouve ainsi que le site voisin où elle veut se déplacer sont des excitations. Les auteurs ont ainsi pu montrer que  $D \sim \tau^{2/3}$  pour le modèle FA ( $d = 1$ ) prouvant qu'il existe un découplage entre  $D$  et  $\tau_\alpha$  et que par conséquent la relation de Stokes-Einstein n'est plus vérifiée. Maper *et al.* [129] ont mesuré expérimentalement ce découplage dans l'*o*-therphenyl, un verre

fragile, et ont montré que le découplage dans ce système avait la même dépendance que celle trouvée dans le modèle East  $d = 1$ .

## 2.4 **Objet de l'étude**

Notre étude porte sur la caractérisation de l'hétérogénéité dynamique dans le cas des systèmes vitreux hors-équilibre. En se basant sur ces systèmes modèles, nous allons essayer de répondre à plusieurs questions.

En particulier, quelle est la durée de vie de l'hétérogénéité dynamique à l'équilibre ? En effet, nous verrons par la suite que des résultats expérimentaux [130] donnent des résultats tout à fait surprenants en montrant que le temps de vie de l'hétérogénéité dynamique peut devenir très supérieur au temps de relaxation du système. Nous tenterons donc de répondre à cette question en mesurant le temps de vie de l'hétérogénéité dynamique dans le modèle FA et le modèle East.

Ensuite, nous nous intéresserons plus particulièrement au vieillissement en se focalisant tout d'abord sur la dynamique microscopique de nos modèles afin de répondre aux questions suivantes : Peut-on identifier différents régimes ? Quels sont les processus microscopiques se produisant dans le régime de vieillissement ? Comment évoluent les échelles de temps et les échelles de longueur dans nos systèmes ? En d'autres termes comment évolue la distribution de domaines ? À partir de celle-ci, il sera facile de déterminer l'évolution temporelle de l'énergie. Notre étude sera complétée par la mesure d'observables dans le régime de vieillissement.

Finalement, nous terminerons par une étude détaillée de la violation du FDT dans le modèle FA et le modèle East. Il est en effet intéressant de se demander : quelles sont les conséquences d'une dynamique hétérogène et activée sur le rapport fluctuation-dissipation ? Est-ce que le rapport fluctuation-dissipation a la même valeur sur les différentes échelles de longueur du système ?



# CHAPITRE 3

## Temps de vie de l'hétérogénéité dynamique

---

### Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>Descriptif des expériences . . . . .</b>	<b>24</b>
3.1.1	Méthodes communes . . . . .	24
3.1.2	Cas des expériences d'Ediger . . . . .	26
<b>3.2</b>	<b>Cas des KCM's . . . . .</b>	<b>29</b>
3.2.1	Filtrage dynamique . . . . .	29
3.2.2	Dynamique hétérogène vs dynamique homogène . . . . .	31
3.2.3	Mesure du temps de vie de l'hétérogénéité dynamique . . . . .	33
<b>3.3</b>	<b>Conclusion . . . . .</b>	<b>34</b>

---



## Motivation

Même si la présence de l'hétérogénéité dynamique est établie pour un système proche de la transition vitreuse, il faut encore la caractériser. Dans ce chapitre, nous allons nous focaliser sur le temps de vie de l'hétérogénéité dynamique à l'équilibre. En effet, il semble important de connaître les échelles de temps sur lesquelles le système a une dynamique hétérogène afin de mieux comprendre quand cette dynamique participe au ralentissement critique des systèmes vitreux et comment elle évolue avec le temps.

A priori, il semble naturel de penser que la durée de vie de l'hétérogénéité dynamique est comparable au temps de relaxation du système. Toutefois, nous allons voir que des expériences mettent en évidence des résultats tout à fait surprenants à ce sujet. La question posée dans cette partie a fait l'étude de nombreuses études expérimentales. Celles-ci sont en effet relativement faciles à mettre en œuvre car aucune résolution spatiale de la dynamique n'est requise pour résoudre ce type de problème. Ainsi, différentes approches expérimentales ont été suivies. Des expérimentateurs ont ainsi réalisé des mesures optiques [131], diélectriques « hole burning » [132], RMN [133, 134], « solvation dynamics » [135]. Des études numériques dans des systèmes vitreux type Lennard-Jones [136], disques durs [137], polymères [138] ont aussi été menées ainsi qu'une étude théorique [139] afin de reproduire les expériences de « hole burning » à l'aide du modèle  $p$ -spin. La plupart de ces études [132, 133, 134, 135, 136, 96, 140] ont conclu que le temps de vie de l'hétérogénéité dynamique était comparable au temps de relaxation du système. Toutefois des expériences de « photobleaching » [130] menées sur des systèmes très proches de leur température de transition vitreuse expérimentale ont montré que le rapport du temps de vie de l'hétérogénéité dynamique au temps de relaxation augmentait de plusieurs décades et d'une manière assez abrupte à l'approche de la température de transition vitreuse.

Notre but est de faire une étude similaire dans les KCM's afin d'établir (ou non) l'existence de cette augmentation, de comprendre son origine et les implications qu'un tel phénomène pourrait avoir sur la dynamique de systèmes vitreux.

La première partie décrira les expériences en expliquant comment les expérimentateurs mesurent ce temps de vie de l'hétérogénéité dynamique. Nous insisterons tout particulièrement sur les expériences basées sur des mesures optiques réalisées par le groupe d'Ediger. Ensuite, nous nous intéresserons au cas des KCM's en expliquant le protocole que nous avons choisi pour nos simulations numériques, en particulier la notion de filtrage dynamique. Puis nous nous efforcerons de définir les échelles de temps où le système a une dynamique homogène et une dynamique hétérogène. Enfin, nous décrirons les mesures obtenues dans les KCM's qui reproduisent de manière seulement qualitative les expériences de « photobleaching ».

## 3.1 Descriptif des expériences

### 3.1.1 Méthodes communes

#### Protocole expérimental

Les différentes techniques expérimentales utilisées pour mettre en évidence l'hétérogénéité dynamique permettent chacune d'accéder à des échelles de température et de temps bien précises [96, 141, 49]. Toutefois certaines de ces techniques ont des points

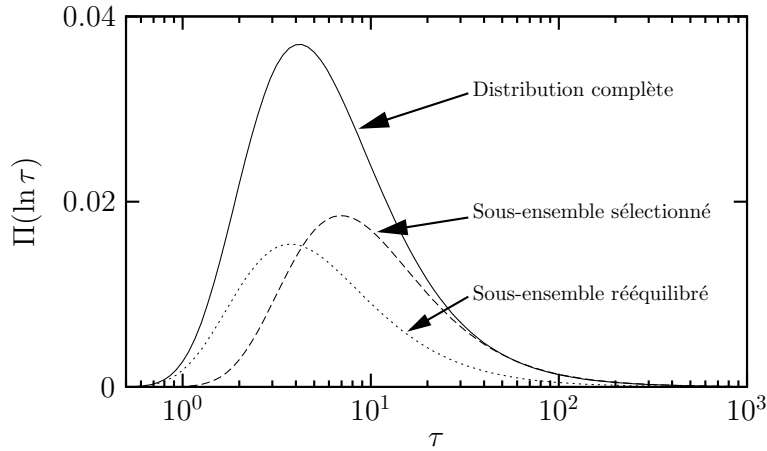


FIG. 3.1 – Représentation schématique des différentes distributions au cours des différentes phases des expériences. Après la phase de filtrage, on sélectionne un sous-ensemble (ligne pointillée) de la distribution de temps de relaxation  $\Pi(\ln \tau)$  du système. Dans la limite des temps longs, ce sous-ensemble va retrouver sa forme d'équilibre (ligne de points).

communs. En effet, les techniques de « photobleaching », RMN, diélectriques et magnétiques « hole burning » observent ou modifient la dynamique de particules appartenant à un sous-ensemble des temps de relaxation du système. En d'autres termes, ces techniques permettent de choisir une partie du spectre des temps de relaxation du système et d'observer sa dynamique, c'est-à-dire de regarder comment ce sous-ensemble va retrouver sa distribution d'équilibre (figure 3.1). Il a été montré qu'il est nécessaire de mesurer des fonctions de corrélation de plus de deux points en temps et en espace [96, 141, 84]. Le problème qui se pose ici est : étant donné la structure spatiale des temps de relaxations locaux d'un système ayant relaxé entre 0 et  $t$ , à quoi ressemblera cette structure entre  $t$  et  $2t$ . En terme statistique, on veut étudier la fonction de corrélation à quatre temps suivante :

$$C_4(t_1, t_w, t_2) = \langle \mathcal{O}_i(0, t_1) \mathcal{O}_i(t_1 + t_w, t_1 + t_w + t_2) \rangle, \quad (3.1)$$

qui mesure la corrélation de la dynamique entre 0 et  $t_1$  et entre  $t_1 + t_w$  et  $t_1 + t_w + t_2$ .  $\mathcal{O}_i(t, t_1)$  quantifie la dynamique entre 0 et  $t_1$  (fonctions d'autocorrélation ou de persistance). L'interprétation de la relation (3.1) est la suivante : combien de temps faut-il pour qu'une fluctuation dynamique mesurée au site  $i$  pendant un intervalle de temps  $t_1$  disparaisse ? Ceci correspond justement au concept de temps de vie  $\tau_{dh}$  pour l'hétérogénéité dynamique. D'un point de vue du protocole expérimental, le temps  $t_1$  correspond au temps pendant lequel on va filtrer les temps de relaxation de  $\mathcal{O}_i(0, t)$ . Le sous-ensemble sélectionné va ensuite se rééquilibrer pendant un temps  $t_w$  puis on mesure pendant un temps  $t_2$  la fonction de corrélation (Éq. 3.1).

## Résultats

Mis à part les expériences du groupe d'Ediger que nous allons détailler dans la partie suivante, les autres expériences ont montré que le temps de vie de l'hétérogénéité

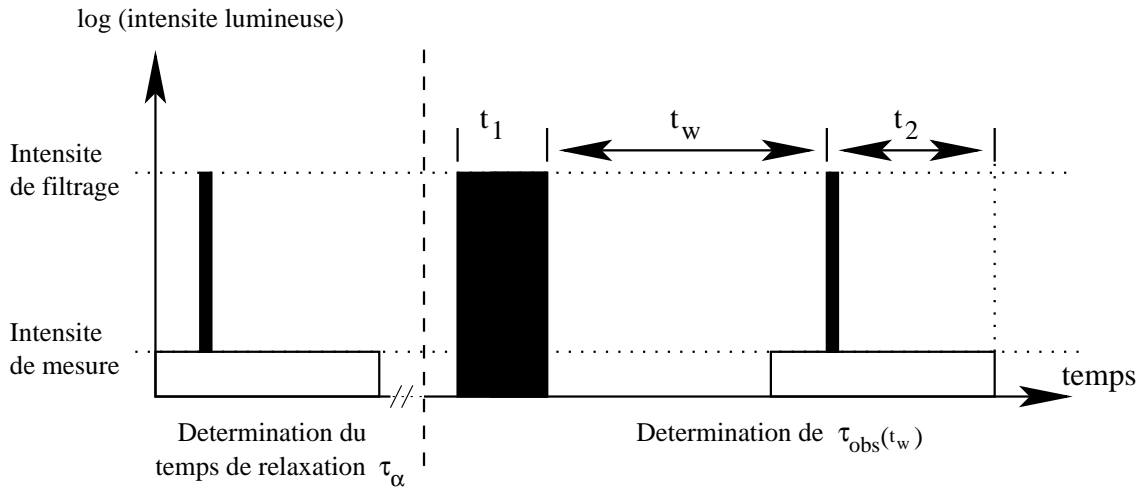


FIG. 3.2 – Représentation schématique d’une expérience de « photobleaching ». Ce type d’expérience se décompose en deux phases : dans un premier temps on mesure le temps de relaxation typique de notre système  $\tau_\alpha$  en ne filtrant que 10% des molécules puis dans un second temps on mesure le corrélateur (3.1) pour différentes valeurs de  $t_2$  après avoir filtré pendant un temps  $t_1$  65% des particules de l’échantillon. De cette mesure, on peut extraire  $\tau_{\text{obs}}$ .

dynamique  $\tau_{\text{dh}}$  est de l’ordre de  $\tau_\alpha$ , le temps de relaxation caractéristique de notre système à l’équilibre. Des expériences de RMN réalisées au-dessus [142] et en dessous [134] de  $T_g$  ont conduit à ce même résultat. Des simulations numériques menées dans des systèmes type Lennard-Jones [136] et des systèmes de type sphères molles [140] ont donné  $\tau_{\text{dh}} \approx \tau_\alpha$ . La question naturelle qui se pose est bien sûr de comprendre maintenant pourquoi les expériences d’Ediger suggèrent des résultats différents [130, 143].

### 3.1.2 Cas des expériences d’Ediger

A ce jour, le groupe d’Ediger a mené des expériences sur le temps de vie de l’hétérogénéité dynamique  $\tau_{\text{dh}}$  sur deux composés : l’ortho-therphenyl (OTP) [131, 130] et le polystyrène [143]. Pour ces deux composés, les expériences de « photobleaching » donnent un temps de vie de l’hétérogénéité dynamique qui peut être beaucoup plus grand que le temps de relaxation caractéristique du système  $\tau_\alpha$ .

### Techniques expérimentales

La technique de « photobleaching » mesure la dynamique rotationnelle des molécules tests qui ont survécu à une phase de filtrage. Cette technique a d’abord été utilisée pour mesurer des temps de relaxation caractéristiques dans les liquides surfondus [144]. En modifiant le protocole expérimental, on peut l’adapter pour mesurer le temps de vie de l’hétérogénéité dynamique comme le montre la figure 3.2.

Pendant la phase de filtrage, on choisit en fait une sous-population de particules ayant une anisotropie orientationnelle bien définie. Ainsi, quand la phase de filtrage est très faible, l’anisotropie de la sous-population est pratiquement la même que l’ensemble de l’échantillon. On peut ainsi mesurer le temps de relaxation caractéristique de notre

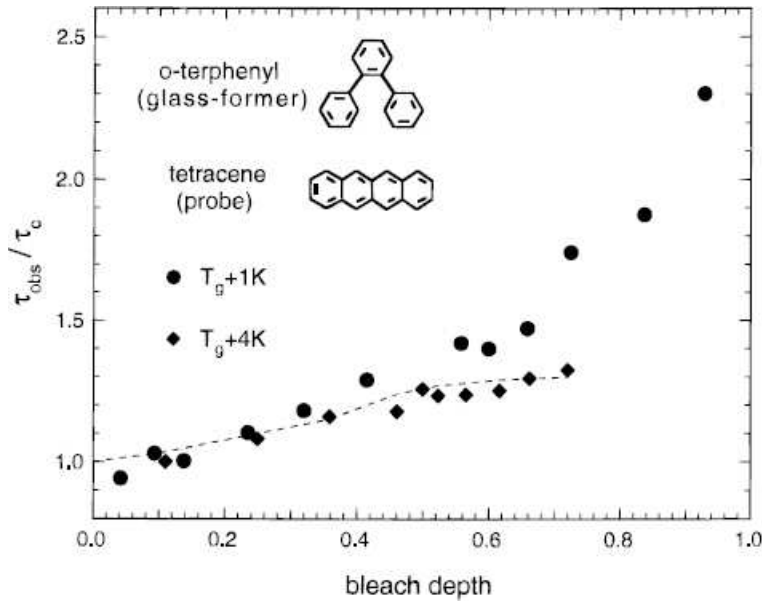


FIG. 3.3 – Temps de relaxation  $\tau_{\text{obs}}$  normalisé par  $\tau_{\alpha}$  juste après la phase de filtrage en fonction de la fraction de molécules marquées pour deux températures différentes. Figure extraite de [130].

système  $\tau_{\alpha}$  défini comme

$$\tau_{\alpha} \equiv \int_0^{\infty} CF(t) dt = \frac{\tau}{\beta} \Gamma\left(\frac{1}{\beta}\right) \quad (3.2)$$

où  $CF(t)$  est une fonction de corrélation basée sur les mesures d'anisotropie des molécules tests [130]. Cette fonction  $CF(t)$  est bien décrite par une exponentielle étirée (3.5) dont les paramètres  $\tau$  et  $\beta$  sont extraits à l'aide d'une régression.

Une fois le temps de relaxation  $\tau_{\alpha}$  déterminé, il reste à mesurer le temps de relaxation  $\tau_{\text{obs}}$  de la fonction de corrélation (3.1). On filtre cette fois-ci pendant un temps  $t_1$ , 65% des molécules de l'échantillon puis on attend un temps  $t_w$ . On peut alors mesurer  $C_4(t_1, t_w, t_2)$  pour différentes valeurs de  $t_2$ . En utilisant la même définition du temps de relaxation que pour  $\tau_{\alpha}$  (Éq. 3.2), on peut déterminer de ces mesures  $\tau_{\text{obs}}$ .

## Résultats et discussion

**Évolution de  $\tau_{\text{obs}}$  avec le temps de filtrage  $t_1$  :** La figure 3.3 représente l'évolution du temps de relaxation  $\tau_{\text{obs}}$  normalisé par  $\tau_{\alpha}$  (voir Éq. 3.2) mesuré juste après la phase de filtrage ( $t_w = 0$ ) en fonction du rapport de molécules filtrées sur le nombre total de molécules pour deux températures différentes. On remarque que pour les deux températures, la dynamique du système devient plus lente lorsqu'on augmente la phase de filtrage. Ceci prouve que la technique mise en œuvre permet de filtrer les molécules les plus rapides et de ne garder et d'observer que les molécules les plus lentes. De plus on voit que la dépendance de  $\tau_{\text{obs}}/\tau_{\alpha}$  est moins forte pour les mesures effectuées à  $T_g + 4K$  que pour  $T_g + 1K$ . L'efficacité de la phase de filtrage augmente donc lorsque la température diminue.

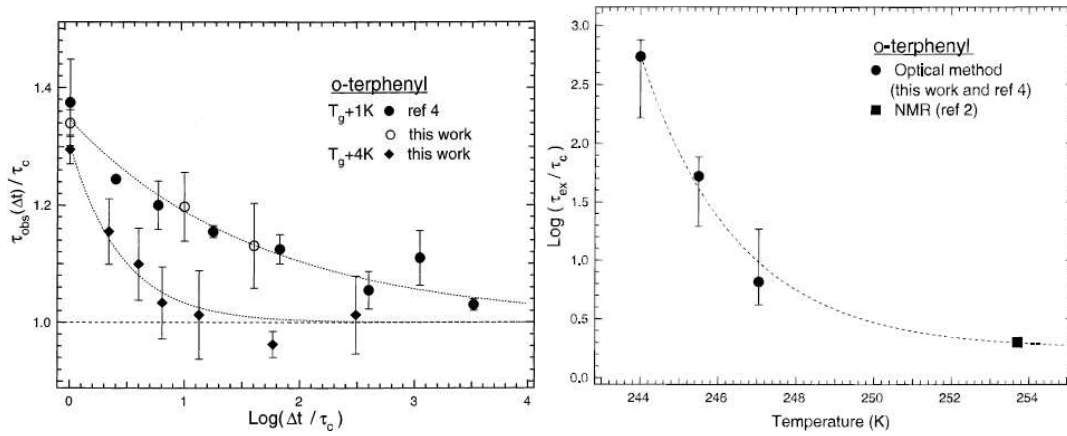


FIG. 3.4 – Résultats des expériences de « photobleaching » pour l'*o*-therphenyl. Figures extraites de [130]. Gauche : Évolution du temps de relaxation  $\tau_{\text{obs}}$  normalisé par  $\tau_\alpha$  en fonction de  $t_w/\tau_\alpha$  après avoir détruit 65% des molécules pour 2 températures différentes  $T_g + 1K$  et  $T_g + 4K$  dans le cas du système tétracène dans OTP. Droite : Dépendance en température du temps d'échange ( $\tau_{\text{ex}}$ ) normalisé par le temps de relaxation caractéristique du système ( $\tau_\alpha$ ). On voit clairement que le temps d'échange ( $\tau_{\text{ex}}$ ) dépend fortement de la température.

**Mesure du temps de vie de l'hétérogénéité dynamique :** Une fois la distribution hors-équilibre de temps de réorientation des molécules créée, les molécules non-filtrées vont se réorienter de manière aléatoire en fonction de leurs environnements locaux à cause de l'échange se produisant entre les différentes régions possédant des dynamiques différentes. Ces différentes relaxations vont donner lieu à différentes mesures de temps d'observation  $\tau_{\text{obs}}$  qui vont tendre vers  $\tau_\alpha$  au fur et à mesure que  $t_w$  va augmenter. Toutefois l'expérience ne permet pas de déterminer et de différencier les différents mécanismes microscopiques qui sont à l'origine de cet échange.

Après un filtrage de 65% des molécules, on mesure  $\tau_{\text{obs}}(t_w)$  pour différentes valeurs de  $t_w$  pour du tétracène dans l'OTP pour différentes températures. Les résultats pour deux températures différentes sont présentés sur la figure 3.4 (gauche). L'évolution de  $\tau_{\text{obs}}$  avec  $t_w$  est une conséquence directe de l'existence d'un temps d'échange. On peut ainsi définir ce temps d'échange  $\tau_{\text{ex}}$  comme l'aire se trouvant sous la courbe de la figure 3.4 (droite) normalisée par sa valeur à  $t_w = 0$ , soit :

$$\tau_{\text{ex}} = \int_0^{\infty} \frac{\tau_{\text{obs}}(t_w)/\tau_\alpha - 1}{\tau_{\text{obs}}(0)/\tau_\alpha - 1} dt_w. \quad (3.3)$$

Ce temps d'échange est une des définitions possibles du temps de vie  $\tau_{\text{dh}}$  de l'hétérogénéité dynamique. Les résultats donnent un temps d'échange de  $6.5\tau_\alpha$  pour les expériences menées à une température à  $T_g + 4K$  alors que l'on trouve  $540\tau_\alpha$  pour une température de  $T_g + 1K$ . Ces résultats signifient que les molécules tests ne sont pas encore complètement réorientées à  $T_g + 1K$  et les molécules voisines de l'OTP se sont réorientées déjà plus de 100 fois. Si on augmente seulement la température de  $3K$ , le système ne s'est réorienté que 6 fois pour atteindre sa distribution d'équilibre.

Cette forte dépendance du temps d'échange avec la température a été représentée

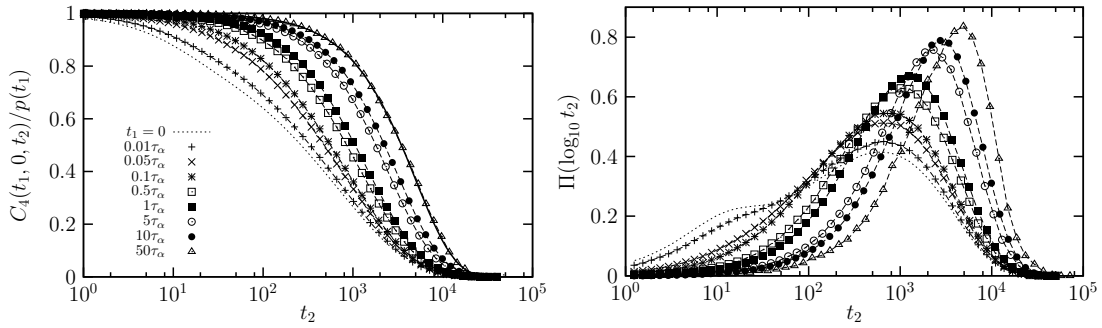


FIG. 3.5 – Gauche : Fonctions de corrélation  $C_4(t_1, 0, t_2)$  normalisées par leurs valeurs à  $t_2 = 0$  pour différentes valeurs de  $t_1 = 0, 0.01\tau_\alpha, 0.05\tau_\alpha, 0.1\tau_\alpha, 0.5\tau_\alpha, \tau_\alpha, 5\tau_\alpha, 10\tau_\alpha$  et  $50\tau_\alpha$  (de droite à gauche) dans le modèle FA à  $T = 0.4$  ( $\tau_\alpha \approx 570$  dans ce cas). La ligne de points  $t_1 = 0$  correspond à la relaxation du système sans filtrage. La courbe en trait plein noir correspond à une régression de la mesure  $t_1 = 50\tau_\alpha$  pour une exponentielle simple. Droite : Fonctions de distributions logarithmiques correspondantes.

sur la figure 3.4 (droite). Il faut noter sur cette figure la présence de *l'échelle logarithmique* sur l'axe des ordonnées. On remarque qu'avec cette technique expérimentale, les mesures sont en accord avec celles menées en utilisant des techniques de RMN [142]. Pour réconcilier ces résultats, on peut imaginer que  $\tau_{\text{ex}} \sim \tau_\alpha$  pour des températures pas trop proches de  $T_g$ , tandis que  $\tau_{\text{ex}} \gg \tau_\alpha$  tout près de  $T_g$  [130]. Il semble donc que les conclusions conduisant au fait que  $\tau_{\text{ex}} \approx \tau_\alpha$  soient dues au fait que les expériences ont été menées dans des échelles de températures différentes trop éloignées de  $T_g$ . On peut toutefois se demander pourquoi  $T_g$  intervient ici puisque cette température ne joue aucun rôle particulier habituellement.

Des résultats similaires ont été obtenus dans le polystyrène [143] en utilisant la même technique expérimentale prouvant qu'une telle dépendance du temps d'échange avec la température n'est pas propre à l'OTP.

## 3.2 Cas des KCM's

### 3.2.1 Filtrage dynamique

Nous allons maintenant calculer la fonction de corrélation (Éq. 3.1) pour les KCM's. Tout d'abord, il convient de bien choisir les différents paramètres qui composent l'équation (3.1). Afin de mesurer les temps de relaxations locaux, nous avons choisi d'utiliser comme observable la persistance  $P_i$  que nous avons définie au chapitre 2.3.

L'autre paramètre à choisir est le temps de filtrage  $t_1$ . En effet ce temps peut prendre une valeur arbitraire comprise entre 0 et le temps nécessaire à ce que la fonction de persistance moyenne  $p(t) = \langle P_i(t) \rangle$  s'annule. Plus  $t_1$  va être grand, plus nous allons sélectionner les zones lentes dans notre milieu. Il convient donc de bien choisir  $t_1$  :

- si  $t_1$  est choisi trop faible, la distribution résultante sera proche de la distribution d'équilibre et sera encore composée de modes rapides et de modes lents. Il sera alors impossible d'extraire  $\tau_{\text{dh}}$  de cette distribution.
- si  $t_1$  est choisi trop grand, pratiquement aucun site ne survivra à la phase de filtrage. Statistiquement, il sera très difficile de mesurer la fonction de corréla-

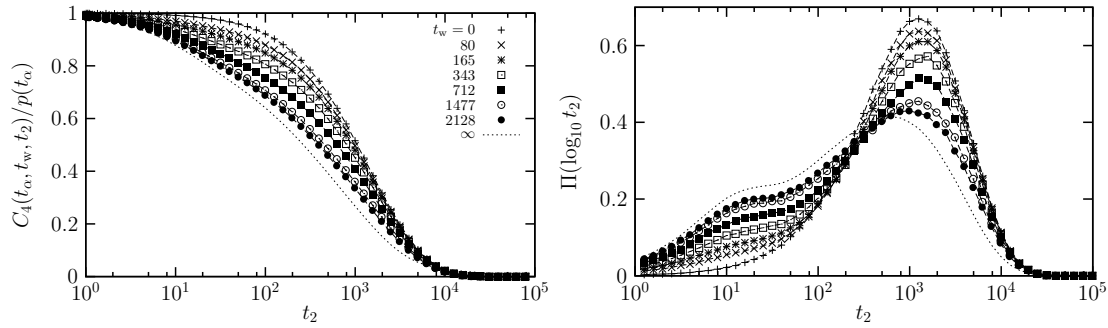


FIG. 3.6 – Gauche : Fonctions de corrélation  $C_4(\tau_\alpha, t_w, t_2)$  normalisées par leurs valeurs à  $t_2 = 0$  pour différentes valeurs de  $t_w$  dans le modèle FA à  $T = 0.4$ . Les courbes en pointillés convergent à large  $t_w$  vers la fonction de persistance du système pris dans son ensemble  $p(t_2)$  (ligne de points). Droite : Fonctions de distributions logarithmiques correspondantes.

tion (Éq. 3.1).

Nous avons représenté sur la figure 3.5 la fonction de corrélation  $C_4(t_1, 0, t_2)$  normalisée ainsi que les distributions de temps de relaxation correspondantes pour différentes valeurs du temps de filtrage  $t_1$ . Ces figures corroborent les observations précédentes. On remarque que pour un temps de filtrage même très faible, l’amplitude des modes de relaxation rapides décroît alors que l’amplitude des modes lents augmentent. De plus, on voit bien qu’une exponentielle simple décrit parfaitement la fonction de corrélation  $C_4$  pour un temps de filtrage égal à cinquante fois le temps de relaxation caractéristique de notre système à l’équilibre. Dans ce cas, on a bien éliminé les modes rapides comme le montre la distribution correspondante à cette mesure sur la figure 3.5.

On sait que la présence d’hétérogénéité dynamique induit des relaxations en exponentielles étirées [49]. Un critère pratique pour savoir si le temps de filtrage  $t_1$  a été choisi assez grand est de mesurer  $C_4(t_1, 0, t_2)$  pour différentes valeurs de  $t_1$  et de choisir la valeur de  $t_1$  qui donne une exponentielle simple. Cette méthode est particulièrement applicable aux systèmes où on a des modes de relaxation bien distincts. Étant donné que l’hétérogénéité dynamique est plus prononcée pour des temps proches de  $\tau_\alpha$  [100] (voir section 2.2), il semble raisonnable de prendre  $t_1 = \tau_\alpha$  et d’étudier  $C_4(t_1, t_w, t_2)$  en fonction de  $t_w$  et  $t_2$ . Nous avons choisi comme définition de  $\tau_\alpha$ ,  $p(\tau_\alpha) = e^{-1}$ .

Sur la figure 3.6, nous avons représenté la dépendance de  $C_4(t_1, t_w, t_2)$  en fonction de  $t_2$  pour différentes valeurs de  $t_w$  à  $T = 0.4$  dans le modèle FA. Par définition, cette fonction décrit la fonction de persistance dans l’intervalle  $[t_w + \tau_\alpha, t_w + \tau_\alpha + t_2]$  des spins qui n’avaient pas relaxé dans l’intervalle  $[0, \tau_\alpha]$  et qui étaient plus lents que la moyenne. Le premier terme dans le corrélateur (Éq. 3.1) joue le rôle de filtre dynamique [145] en choisissant un sous-ensemble des sites qui ont une dynamique moyenne différente de celle du système pris dans son ensemble. Comme on peut le voir sur la figure 3.6(droite), juste après la phase de filtrage, c’est-à-dire lorsque  $t_w = 0$ , on a bien conservé les modes les plus lents de la distribution du système pris dans son ensemble (cette représentation est quelquefois préférée dans les travaux expérimentaux [96]). Au fur et à mesure que  $t_w$  augmente, la population sélectionnée oublie qu’elle était initialement lente : les modes rapides réapparaissent, le temps de relaxation de  $C_4(t_1, t_w, t_2)$  diminue. Lorsque

$t_w \rightarrow \infty$ , on retrouve la dynamique du système à l'équilibre :

$$\frac{C_4(t_1, t_w \rightarrow \infty, t_2)}{p(\tau_\alpha)} \rightarrow p(t_2) \quad (3.4)$$

comme le montre la courbe en pontillés de la figure 3.6. Toutes les fonctions de persistance figurant sur la figure 3.6 sont bien décrites par des exponentielles étirées dans le modèle FA à basse température [118]

$$p(t) = e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta}. \quad (3.5)$$

Alors que l'on trouve un exposant d'étirement  $\beta$  proche de 0.5 à l'équilibre, on trouve un exposant  $\beta \approx 0.83$  pour  $t_w = 0$ . Par conséquent, les distributions s'élargissent au fur et à mesure que  $t_w$  augmente. Ces résultats sont en accord avec les observations expérimentales.

Dans le modèle FA, on peut expliquer l'origine de cet étirement. Il provient d'une distribution exponentielle des distances entre les défauts de mobilité [110]. Le filtrage dynamique a pour conséquence de détruire les petites distances dans ces distributions de domaines. Une distribution plus large d'échelles de longueur implique une distribution plus large d'échelles de temps.

### 3.2.2 Dynamique hétérogène vs dynamique homogène

Dans cette partie nous allons nous intéresser aux échelles de temps et aux échelles de longueur sur lesquelles la dynamique est hétérogène.

Comme nous l'avons montré dans le chapitre 2.2, le modèle FA et East ont une dynamique spatialement hétérogène, c'est pourquoi les résultats de la section précédente ne sont pas tout à fait surprenants.

La facilité avec laquelle on arrive à choisir un sous-ensemble dynamique est parfois prise comme définition de l'hétérogénéité dynamique bien que dans cette définition, les échelles de longueur ne jouent aucun rôle. Une autre façon d'étudier l'hétérogénéité dynamique a été proposée [145, 138, 146]. Elle est basée sur l'analyse de la corrélation quatre temps (Éq. 3.1). En considérant le cas particulier où  $t_w = 0$  et  $t_1 = t_2 \equiv t/2$ , la fonction de corrélations à quatre temps (3.1) se réduit à une fonction de corrélation à trois temps [146] :

$$F_3(t) = \langle \mathcal{O}_i(0, t/2) \mathcal{O}_i(t/2, t) \rangle. \quad (3.6)$$

Si on étudie les comportements extrêmes de l'équation 3.6, on peut en extraire deux scénarios :

- Si la dynamique mesurée dans l'intervalle  $[0, t/2]$  et la dynamique mesurée dans l'intervalle  $[t/2, t]$  sont complètement décorrélées, on aura alors  $F_3(t) \approx [p(t/2)]^2$ . On peut parler alors de « dynamique homogène ».
- La dynamique mesurée dans ces deux intervalles est fortement corrélée, c'est-à-dire que les régions qui ont survécu pendant la phase de filtrage lorsque  $t \in [0, t/2]$ , dominant la relaxation dans l'intervalle  $[0, t]$ . Dans ce cas on a  $F_3(t) \approx p(t)$  et on parle alors de « dynamique hétérogène ».

On remarque que dans cette vision, les échelles de longueur ne jouent aucun rôle dans la nature de la dynamique. De plus, les deux scénarios deviennent équivalents dans le cas d'une relaxation exponentielle. Dans le cas de l'étude de  $F_3(t)$ , on ne peut plus utiliser



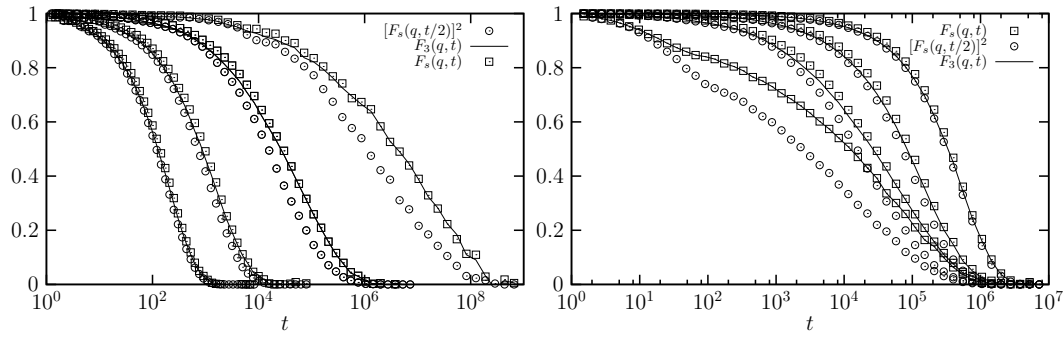


FIG. 3.7 – Fonction  $F_3(k, t)$  et ses limites  $F_s(k, t)$  hétérogènes et  $[F_s(k, t/2)]^2$  homogènes. Gauche : Modèle East pour  $q = \pi/5$  fixé et différentes températures :  $T = 1, 0.6, 0.4, 0.3$  (de gauche à droite). Droite : Modèle East pour  $T = 0.4$  et différents vecteurs d'ondes :  $q = \pi, \pi/5, \pi/10$  (de gauche à droite).

la persistance comme observable car  $P_i(0, t/2)P_i(t/2, t) = P_i(0, t)$ . Pour contourner ce problème, au lieu d'étudier la dynamique du champ de mobilité, on étudie la dynamique de particules tests obéissant aux règles dynamiques définies dans la section 2.3. Des déplacements  $\delta x(0, t) = x(t) - x(0)$  des particules, on peut calculer la partie incohérente du facteur de structure  $F_s(q, t) = \langle \cos[q\delta x(0, t)] \rangle$ . On peut alors réécrire l'analogie de la fonction (3.6) comme :

$$F_3(q, t) = \langle \cos[q\delta(0, t/2)] \cos[q\delta(t/2, t)] \rangle. \quad (3.7)$$

Les résultats numériques concernant le modèle East sont présentés sur la figure 3.7.

La figure 3.7 (droite) montre différents triplets  $[F_s(q, t)]^2, F_s(q, t), F_3(q, t)$  à température constante et pour différents vecteurs d'ondes.

- Pour les grands vecteurs d'ondes,  $q \sim \pi$  correspond au bord de la zone de Brillouin, la fonction  $F_s(q, t)$  est dominée par le temps nécessaire pour que le premier saut de la particule ait lieu entre  $[0, t]$ . Dans ce cas,  $F_s(q, t) \approx p(t) \approx F_3(q, t)$ .
- Pour les petits vecteurs d'ondes  $q < q^*$ , c'est-à-dire lorsqu'on sonde les grandes distances, on retrouve la diffusion fickienne [108],  $F_s(q, t) = \exp(-q^2 D_s t)$ , et il devient impossible de distinguer relaxation homogène et relaxation hétérogène.
- Pour des vecteurs d'ondes intermédiaires,  $\pi > q > q^*$ , la distribution du temps de persistance domine de nouveau la décroissance à temps longs. En effet, l'échelle de temps qu'il faut pour qu'une particule test fasse  $2\pi/q$  pas est fortement dominée par l'échelle de temps nécessaire pour faire le premier pas [108]. Ceci est une conséquence du caractère hétérogène de la dynamique comme le montre la figure 3.7.

Ces résultats sont dus à l'existence d'un découplage entre la relaxation structurale et la diffusion [10, 11, 108]. Le vecteur d'onde caractéristique séparant les 2 scénarios est donné par

$$q^*(T) = 1/\sqrt{\tau_\alpha D_s}. \quad (3.8)$$

La figure 3.7 (gauche) montre les mêmes triplets que la figure précédente mais pour  $q = \pi/5$  fixe et pour différentes températures. On remarque que plus la température est basse, plus les fonctions  $[F_s(q, t)]^2$  et  $F_s(q, t)$  sont différentes. Ceci est une conséquence

directe de la présence croissante de l'hétérogénéité dynamique à mesure que la température diminue [118]. Ceci va induire des relaxations exponentielles de plus en plus étirées ( $\beta \rightarrow 0$  lorsque  $T \rightarrow 0$ ). De plus, comme le montre l'équation (3.8), le vecteur d'onde  $q^*$  décroît quand la température décroît ouvrant une plus large fenêtre pour le scénario hétérogène ;  $2\pi/q^*$  est donc la distance en dessous de laquelle la diffusion n'est pas fickienne dans les liquides surfondus [108, 118].

### 3.2.3 Mesure du temps de vie de l'hétérogénéité dynamique

Dans cette partie nous allons nous intéresser plus précisément à la mesure du temps de vie de l'hétérogénéité dynamique  $\tau_{\text{dh}}$  dans les KCM's.

Nous avons essayé différentes façons d'extraire le temps de vie de l'hétérogénéité dynamique qui ont toutes conduit à des résultats similaires. La question ici est : comment les échelles de temps, soit des fonctions de persistance, soit des moments des distributions de temps de relaxation retrouvent-ils l'ensemble de leurs modes ? Nous avons choisi de mesurer l'aire :

$$\Delta(t_w) = \int_0^\infty dt_2 \left[ \frac{C_4(\tau_\alpha, t_w, t_2)}{p(\tau_\alpha)} - p(t_2) \right] \quad (3.9)$$

comprise entre la distribution filtrée et la distribution d'équilibre comme cela a déjà été fait dans d'autres études [136, 10, 11]. En regardant simplement la figure 3.6, on s'attend à ce que  $\Delta(t_w)$  s'annule sur une échelle de temps de l'ordre de  $\tau_{\text{dh}}$ . En pratique, nous avons choisi comme définition de  $\tau_{\text{dh}}$  :

$$\Delta(\tau_{\text{dh}})/\Delta(0) = e^{-1}. \quad (3.10)$$

$\tau_{\text{dh}}$  dépend alors du temps de filtrage  $t_1$  et de la température  $T$ . La figure 3.8 montre l'évolution de  $\Delta(\tau_{\text{dh}})/\Delta(0)$  pour différentes températures en fonction d'une variable d'échelle  $t_w/\tau_\alpha^{1+\xi}$  où l'exposant  $\xi$  est ajusté afin que toutes les données se superposent pour le modèle FA et le modèle East. Ces données ont été obtenues à temps de filtrage constant  $t_1 = \tau_\alpha(T)$  ce qui correspond aux temps de filtrage pratiqué dans les expériences de « photobleaching » [130, 143]. Dans le modèle FA, on trouve  $\xi \approx -0.02$  ce qui signifie que  $\tau_{\text{dh}}$  se comporte comme  $\tau_\alpha$ . La légère déviation observée ( $\xi < 0$ ) est due à des corrections finies en température qui diminuent au fur et à mesure que  $T$  décroît. Dans le modèle East les résultats sont clairement différents. En effet, on trouve que  $\xi = 0.06$  ce qui signifie que  $\tau_{\text{dh}}$  croît plus vite que  $\tau_\alpha$  à basse température comme on peut le voir sur l'encart de la figure 3.8 (droite).

Dans le cas des verres fragiles,  $\tau_{\text{dh}}$  peut donc être considéré comme une échelle de temps additionnelle caractérisant la relaxation  $\alpha$  [130]. Les deux modèles, FA et East, ont tous les deux une dynamique hétérogène à basse température qui est une des causes de la relaxation non-exponentielle dans ces systèmes. Alors que dans le modèle FA l'exposant  $\beta$  caractérisant l'étirement de la relaxation est constant  $\beta = 1/2$  [118], dans le modèle East  $\beta$  augmente linéairement avec  $T$ . On peut alors donner une interprétation physique puisque  $\tau_\alpha$  représente le premier moment d'une distribution qui devient de plus en plus large lorsque  $T$  décroît. On peut donc admettre que ce faible mais systématique écart entre  $\tau_{\text{dh}}$  et  $\tau_\alpha$  est directement dû à cet élargissement.

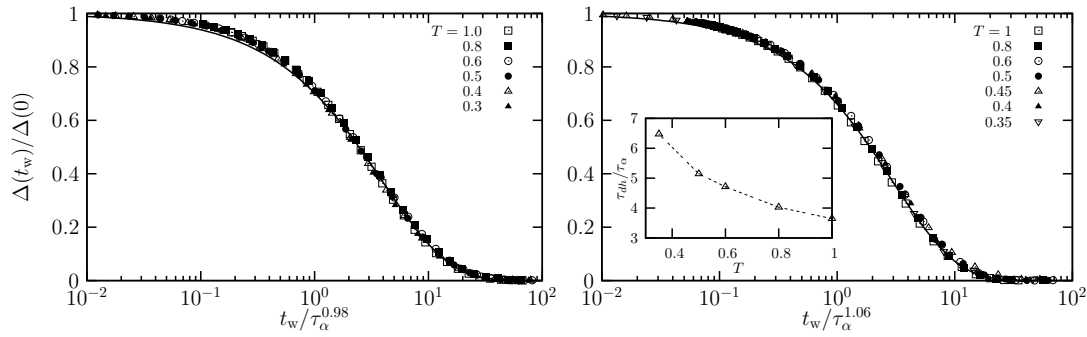


FIG. 3.8 – Différence intégrée entre la distribution filtrée et la distribution d'équilibre pour un temps de filtrage constant  $t_1 = \tau_\alpha$ , et différentes températures pour le modèle FA (gauche) et le modèle East (droite). Les échelles de temps ont été rééchelonnées pour assurer la superposition des données mesurées à différentes températures pour extraire le temps de vie de l'hétérogénéité dynamique  $\tau_{dh}$ . Dans le modèle FA,  $\tau_{dh} \sim \tau_\alpha$  auxquelles il faut ajouter des petites corrections qui vont s'annuler à basse température. Les courbes maîtresses (ligne pleine) sont le résultat de régressions basées sur l'équation (3.5). On trouve  $\beta = 0.75$  pour le modèle FA et  $\beta = 0.8$  pour le modèle East.

Néanmoins, ces résultats n'expliquent pas les expériences menées par le groupe d'Ediger qui montrent une augmentation beaucoup plus forte du temps de vie de l'hétérogénéité dynamique lorsqu'on s'approche de  $T_g$  [130]. Dans l'OTP, alors que  $\tau_\alpha$  augmente d'une décade quand on passe de  $T_g + 4 K$  à  $T_g + 1 K$ ,  $\tau_{dh}/\tau_\alpha$  change de deux ordres de grandeur ce qui signifie que dans le cas de l'OTP,  $\xi \approx 2$ . Cette valeur est beaucoup plus grande que celle trouvée dans les KCM's ce qui empêche toute tentative d'explication sur l'origine de l'augmentation de  $\tau_{dh}$  par rapport à  $\tau_\alpha$  lorsque  $T$  s'approche de  $T_g$ . Étant très proche de  $T_g$ , on peut supposer que des processus hors-équilibre peuvent être à l'origine de ce phénomène.

### 3.3 Conclusion

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à la mesure du temps de vie  $\tau_{dh}$  de l'hétérogénéité dynamique dans les KCM's. Nous avons été capables de reproduire de manière qualitative les expériences de « photobleaching » du groupe d'Ediger mais malheureusement pas de manière quantitative. En effet, notre étude montre clairement que le temps de vie de l'hétérogénéité dynamique peut augmenter par rapport à  $\tau_\alpha$  lorsqu'on s'approche de  $T_g$ . Toutefois cette augmentation reste faible comparée à celle des résultats expérimentaux. Nous avons montré que cette augmentation est liée à l'existence d'un découplage entre le temps de vie de l'hétérogénéité dynamique  $\tau_{dh}$  et le temps de relaxation  $\tau_\alpha$ . De plus, nous avons déterminé l'existence d'un vecteur d'onde  $q^*$  définissant l'échelle de longueur séparant la dynamique homogène de la dynamique hétérogène.

# CHAPITRE 4

## Vieillessement dans les KCM's

---

### Sommaire

---

<b>4.1</b>	<b>Simulations Monte-Carlo</b>	<b>36</b>
4.1.1	Algorithme de Monte-Carlo simple	36
4.1.2	Algorithme de Monte-Carlo en temps continu	40
4.1.3	Autres méthodes possibles	43
<b>4.2</b>	<b>Distribution des tailles de domaines</b>	<b>44</b>
4.2.1	Cas du modèle FA	44
4.2.2	Cas du modèle East	47
<b>4.3</b>	<b>Dynamique de vieillissement du modèle FA</b>	<b>54</b>
4.3.1	Dynamique vieillissante et hétérogène	55
4.3.2	Diffusion de particules tests	62
<b>4.4</b>	<b>Conclusion</b>	<b>66</b>

---

## Motivation

Les KCM's ont fait l'objet de nombreuses études théoriques et numériques [12, 106, 87, 11, 147, 148, 149, 102, 150]. Les principales motivations de ces études étaient de montrer la pertinence de ces modèles pour l'étude des systèmes à dynamique lente. Toutefois, la plupart de ces études ont été réalisées à l'équilibre thermodynamique [108].

Dans ce chapitre, on se propose de réaliser une étude des modèles de Fredrickson-Andersen (FA) et du modèle East que j'ai définis au chapitre 2.3 dans leur régime de vieillissement. Nous allons nous intéresser en particulier aux systèmes en basse dimension, c'est-à-dire là où la théorie de champ moyen n'est pas valable.

Pour ce faire, nous avons besoin de prendre en compte l'ensemble des fluctuations du système et donc connaître précisément les distributions de domaines dans de tels systèmes. Celles-ci ont été déterminées de manière théoriques dans le cas du modèle East [151, 79] et du modèle FA [152].

Dans une première partie, j'expliquerai comment les simulations de ces modèles ont été réalisées. Dans une seconde partie, je rappellerai les résultats obtenus de manière théorique sur les distributions de domaines pour le modèle FA et le modèle East en  $d = 1$ . Dans une troisième partie, je montrerai une étude numérique plus poussée du modèle FA en  $d = 1$  où je m'intéresserai plus particulièrement aux propriétés dynamiques dans le régime de vieillissement de ce modèle.

## 4.1 Simulations Monte-Carlo

### Introduction

Dans cette partie, je vais détailler principalement comment ont été obtenus les résultats numériques, c'est-à-dire expliquer le principe d'une simulation Monte-Carlo, comment ont été réalisées les simulations hors-équilibres du modèle FA et du modèle East puis expliquer les différentes méthodes numériques que nous avons utilisées.

Comme je l'ai indiqué dans le chapitre 2.3, un des avantages des KCM's est la simplicité de leur définition. Ainsi, il est possible de les étudier analytiquement en  $d = 1$  comme nous le verrons par la suite et ils sont facilement simulables quelle que soit la dimension étudiée.

Pour simuler les deux modèles étudiés dans cette thèse nous avons utilisé deux méthodes :

- l'algorithme Monte-Carlo simple [153] ;
- l'algorithme Monte-Carlo en temps continu [154].

#### 4.1.1 Algorithme de Monte-Carlo simple

##### Moyennes thermodynamiques

Lorsqu'on est arrivé à modéliser l'hamiltonien d'un système physique, l'étape suivante consiste à déterminer ses propriétés thermodynamiques,

$$\bar{\mathcal{X}} = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{\{\mathbf{n}\}} \mathcal{X}(\mathbf{n}) e^{-\beta \mathcal{H}(\mathbf{n})} \quad (4.1)$$

où  $\mathcal{X}$  est une observable,  $\{\mathbf{n}\}$  représente l'ensemble des degrés de liberté du système et  $\mathcal{H}(\mathbf{n})$  désigne l'énergie associée à la configuration  $\mathbf{n} = (n_1, n_2, \dots, n_N)$ . Ces grandeurs font intervenir la fonction de partition  $\mathcal{Z}$  :

$$\mathcal{Z} = \sum_{\{\mathbf{n}\}} e^{-\beta\mathcal{H}(\mathbf{n})}. \quad (4.2)$$

Le calcul de la fonction de partition se ramène au calcul d'une somme discrète (ou d'une intégrale) sur l'ensemble des  $N$  configurations du système. Imaginons un système où chacune des  $n$  variables du problème prend deux valeurs (modèle d'Ising par exemple), le nombre de configuration est alors égal à  $2^n$ . Ce nombre devient vite très important quand  $n \rightarrow \infty$  et rend le calcul de  $\mathcal{Z}$  impossible même pour des valeurs de  $n$  raisonnables.

L'astuce imaginée par Métropolis et *al.*[153] est de générer une dynamique stochastique qui converge rapidement vers la distribution d'équilibre  $P_{eq}$  de Boltzmann. Nous allons à présent expliquer tous ces concepts.

### Processus de Markov

On rappelle que la probabilité conditionnelle  $W(A|B)$  est la probabilité d'avoir l'évènement  $A$  sachant que l'on a l'évènement  $B$ . Un processus stochastique est dit de Markov si la probabilité conditionnelle d'ordre  $n$  (*i.e.* la probabilité de trouver le système dans l'état  $y_{n+1}$  au temps  $t_{n+1}$  sachant qu'il est dans l'état  $y_1$  au temps  $t_1$ ,  $y_2$  au temps  $t_2$ ,  $\dots$ ,  $y_n$  au temps  $t_n$ ),  $W_n$ , satisfait la relation :

$$W_n(y_{n+1}, t_{n+1} | y_1, t_1, y_2, t_2, \dots, y_n, t_n) = W_1(y_{n+1}, t_{n+1} | y_n, t_n). \quad (4.3)$$

Cette définition un peu formelle signifie que l'évolution à un instant donné ne dépend que de la situation à l'instant précédent et non de toute l'histoire antérieure.

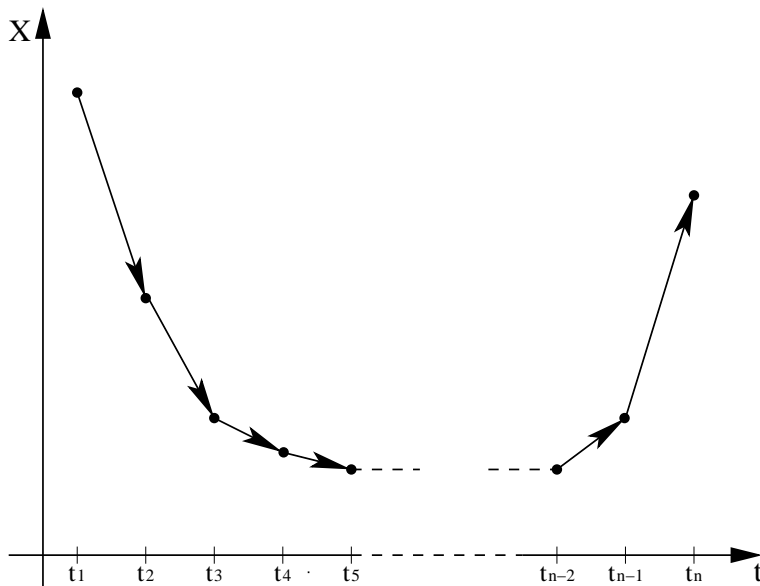


FIG. 4.1 – Chaîne de Markov décrit par la variable  $X$

L'état au temps  $t_n$  ne dépend que de l'état au temps  $t_{n-1}$ , toutefois des points distants peuvent être corrélés entre eux.

On notera par la suite  $W(\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{n}')$ , le taux de transition pour passer à la configuration  $\mathbf{n}'$  sachant qu'on se trouve à la configuration  $\mathbf{n}$ . Ce taux est supposé invariant dans le temps. De plus il doit vérifier la condition de normalisation :

$$\sum_{\mathbf{n}'} W(\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{n}') = 1. \quad (4.4)$$

### Équation maîtresse et bilan détaillé

L'évolution du système est alors donnée par une équation maîtresse :

$$\frac{\partial P(\mathbf{n}, t)}{\partial t} = \sum_{\mathbf{n}'} [W(\mathbf{n}' \rightarrow \mathbf{n})P(\mathbf{n}', t) - W(\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{n}')P(\mathbf{n}, t)], \quad (4.5)$$

qui s'écrit en temps discret :

$$P(\mathbf{n}, t + 1) = \sum_{\mathbf{n}'} W(\mathbf{n}' \rightarrow \mathbf{n}, t)P(\mathbf{n}', t), \quad (4.6)$$

où on a utilisé la condition de normalisation (Éq. 4.4). Cette équation est en fait une équation bilan. Elle traduit le fait que la probabilité que le système soit dans l'état  $\mathbf{n}$  à l'instant  $t + 1$  est égale à celle à l'instant  $t$ , augmentée par la probabilité que le système qui se trouvait dans n'importe quelle autre configuration passe dans l'état  $\mathbf{n}$ , et diminuée de la probabilité que le système initialement dans l'état  $\mathbf{n}$  aille vers un autre état.

On cherche ensuite la solution stationnaire de l'équation maîtresse afin de déterminer les taux de transition  $W(\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{n}')$  qui redonneront la distribution d'équilibre

$$P_{eq}(\mathbf{n}) = \frac{1}{Z} e^{-\beta \mathcal{H}(\mathbf{n})}.$$

La condition de stationnarité  $\frac{\partial P}{\partial t}(\mathbf{n}, t) = 0$  impose

$$\sum_{\mathbf{n}'} W(\mathbf{n}' \rightarrow \mathbf{n})P_{eq}(\mathbf{n}') = \sum_{\mathbf{n}'} W(\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{n}')P_{eq}(\mathbf{n}). \quad (4.7)$$

Une solution possible de cette équation est :

$$W(\mathbf{n}' \rightarrow \mathbf{n})P_{eq}(\mathbf{n}', t) = W(\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{n}')P_{eq}(\mathbf{n}, t). \quad (4.8)$$

Cette condition suffisante, mais pas nécessaire est connue sous le nom de *bilan détaillé*

$$\frac{P_{eq}(\mathbf{n}', t)}{P_{eq}(\mathbf{n}, t)} = \frac{W(\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{n}')}{W(\mathbf{n}' \rightarrow \mathbf{n})} = e^{-\beta[\mathcal{H}(\mathbf{n}') - \mathcal{H}(\mathbf{n})]}. \quad (4.9)$$

L'idée principale d'une dynamique Monte-Carlo est donc de générer seulement les configurations les plus probables *i.e.* celles qui contribuent le plus à la somme (Éq. 4.1).

Le calcul de la fonction de partition (Éq. 4.2) n'est pas nécessaire comme le prouve la relation (Éq. 4.9). Les moyennes thermodynamiques s'écrivent alors simplement

$$\bar{\mathcal{X}} = \frac{1}{M} \sum_i^M \mathcal{X}_i$$

où les  $\mathcal{X}_i$  sont mesurées sur les  $M$  configurations générées par la dynamique. Dans la limite d'un nombre infini d'itérations, on obtient la valeur exacte de  $\bar{\mathcal{X}}$ . Toutefois, la convergence est beaucoup plus rapide que dans la moyenne (4.1) puisqu'on a généré les configurations les plus probables. Il reste donc à se donner les taux de transition qui vérifient la condition de bilan détaillé (Éq. 4.8).

### Dynamique de Métropolis

Métropolis et *al.* [153] ont proposé comme taux de transition

$$W(\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{n}') = \min(1, e^{-\beta\Delta E}) \quad (4.10)$$

où  $\Delta E$  est la variation d'énergie lors du retournement d'un spin. C'est une dynamique où le système passe de la configuration  $\mathbf{n}$  à la configuration  $\mathbf{n}'$  par le retournement d'un seul spin (single-spin flip) et qui par conséquent ne conserve pas le paramètre d'ordre. Ces taux traduisent le fait que l'on accepte toujours le retournement du spin si celui-ci abaisse l'énergie du système. Dans le cas contraire, il peut être accepté avec une probabilité  $e^{-\beta\Delta E}$ .

Par la suite, d'autres dynamiques possibles vérifiant la condition de bilan détaillé ont été proposées comme celle de Glauber. Elle est aussi de type single-spin flip. Le taux de transition de cette dynamique est donné par :

$$W(\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{n}') = \frac{e^{-\beta\Delta E}}{1+e^{-\beta\Delta E}}. \quad (4.11)$$

Toutefois, à l'équilibre, différentes dynamiques produiront exactement les mêmes distributions de Boltzmann. La dynamique de Métropolis étant la plus efficace, cela a du sens de l'utiliser à l'équilibre plutôt qu'une autre.

Dans une simulation Monte-Carlo, le temps s'exprime en pas de temps Monte-Carlo. Un pas de temps Monte-Carlo est en fait le temps qu'il faut pour que chaque spin ait, en moyenne, participé une fois à la dynamique. En d'autres termes, une unité de temps Monte-Carlo correspond à  $N$  tentatives de retournement de spin pris au hasard pour un système possédant  $N$  spins.

### Simulations Monte-Carlo hors-équilibre

Les techniques Monte-Carlo peuvent s'appliquer aux simulations des systèmes hors-équilibres. La mécanique statistique étant moins développée dans ce cas, elle ne nous fournit pas un cadre théorique comme à l'équilibre pour guider notre calcul.

La difficulté fondamentale des simulations Monte-Carlo hors-équilibre réside dans le choix de la dynamique. En effet, si à l'équilibre le choix de la dynamique est indifférent, ceci n'est plus vrai dans le cas hors-équilibre. La condition de balance détaillée (Éq. 4.9) et l'ergodicité assuraient à l'équilibre que la distribution de l'ensemble des états échantillonnés soit la distribution correcte de Boltzmann. Ces deux conditions ne donnent



aucune information sur le chemin que va suivre le système pour retrouver l'équilibre. Il est clair que différents choix pour la dynamique peuvent donner des résultats différents. Par exemple le taux d'acceptation de Métropolis étant plus élevé que celui de Glauber, un système hors-équilibre sous une dynamique de Métropolis va atteindre plus rapidement son état d'équilibre [155].

De plus, contrairement à l'équilibre, on ne moyenne pas les observables sur différentes configurations mais sur différentes histoires du système au même temps  $t_w$ .

D'un point de vue pratique, pour réaliser des dynamiques hors-équilibre avec des simulations Monte-Carlo, on réalise des trempes : on prépare un système à une température infinie ( $T = \infty$ ) au temps  $t_w = 0$  qui définit donc l'âge initial de notre système, on réalise une trempe à la température du bain  $T = T_{bain}$ . La trempe réalisée a donc une vitesse infinie. Le système va donc évoluer d'une énergie  $E(T = \infty)$  pour atteindre son énergie d'équilibre  $E(T = T_{bain})$  au bout d'un temps  $\tau_{eq}(T)$  qui peut être fini ou infini. Ainsi si  $\tau_{eq}$  est plus grand que l'échelle de temps sur laquelle on effectue la simulation, on étudiera essentiellement la dynamique dans le régime de vieillissement et on s'affranchira de tout retour à une dynamique d'équilibre.

## 4.1.2 Algorithme de Monte-Carlo en temps continu

### Description de l'algorithme

Il existe d'autres algorithmes Monte-Carlo que l'on choisit en fonction de ce qu'on veut calculer. Un algorithme particulièrement intéressant pour simuler des systèmes à basse température est l'algorithme Monte-Carlo en temps continu<sup>1</sup>.

Considérons un système à basse température. Ce type de système pose un réel problème en terme de simulation Monte-Carlo. En effet, à basse température, un système passe un temps important dans chacun des états échantillonnés. Du point de vue des simulations, le taux d'acceptation de retournement d'un spin (Éq. 4.10 pour Métropolis et Éq. 4.11 pour Glauber) est très faible et par conséquent, la simulation passe un temps non négligeable à refuser les retournements de spins du système. Une telle méthode devient donc inefficace si on s'intéresse à simuler de grandes échelles de temps.

L'idée de l'algorithme Monte-Carlo en temps continu est justement de ne pas s'attarder dans chacune des métastabilités en incrémentant le temps de manière adaptée. Avec cette technique, on a un pas de temps variable dont la taille dépend du temps que l'on doit passer dans l'état où se trouve le système avant de transiter dans un nouvel état.

Pour implémenter cette nouvelle idée, il faut évaluer le temps  $\Delta t$  de résidence (mesuré en pas de temps Monte-Carlo) du système dans chaque état  $\mathbf{n}$  en évaluant la probabilité  $P(\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{n})$ . La probabilité qu'un système soit toujours dans l'état  $\mathbf{n}$  après  $t$  pas de temps est simplement donné par

$$[P(\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{n})]^t = e^{t \ln P(\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{n})}, \quad (4.12)$$

---

<sup>1</sup>appelé aussi algorithme BKL qui reprend les initiales de ses inventeurs : Bortz, Kalos et Lebowitz [154].

dont on peut déduire facilement l'échelle de temps  $\Delta t$  à l'aide de la relation suivante :

$$\begin{aligned}\Delta t &= -\frac{1}{\ln P(\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{n})} = -\frac{1}{\ln[1 - \sum_{\mathbf{n}' \neq \mathbf{n}} P(\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{n}')] } \\ &\simeq \frac{1}{\sum_{\mathbf{n}' \neq \mathbf{n}} P(\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{n}')}.\end{aligned}\quad (4.13)$$

Donc si on peut calculer cette quantité  $\Delta t$ , plutôt que d'attendre plusieurs tentatives de retournement de spins infructueuses, on peut faire comme si on avait attendu ce temps  $\Delta t$  et changer l'état du système dans un nouvel état  $\mathbf{n}' \neq \mathbf{n}$ . Pour l'état  $\mathbf{n}'$ , on peut choisir un état au hasard mais proportionnel à  $P(\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{n}')$ .

Appliquer cette méthode se résume donc en ces différentes étapes :

- On calcule les probabilités  $P(\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{n}')$  de transition pour tout les états qui peuvent être atteints en un pas de temps Monte-Carlo à partir de l'état  $\mathbf{n}$ . On choisit un nouvel état  $\mathbf{n}'$  avec une probabilité proportionnelle à  $P(\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{n}')$  et on change l'état du système dans l'état  $\mathbf{n}'$ .
- En utilisant la valeur de  $P(\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{n}')$ , on calcule la valeur de  $\Delta t$  à l'aide de la relation (4.13). On doit recalculer  $\Delta t$  à chaque pas de temps Monte-Carlo puisqu'en général  $\Delta t$  changera d'un pas de temps à l'autre. Afin de modéliser des fluctuations sur  $\Delta t$ , on sait que la probabilité d'avoir un temps  $\Delta t$  obéit à une loi de Poisson.
- On incrémente le temps  $t$  de  $\Delta t$  pour modéliser les  $\Delta t$  pas de temps Monte-Carlo passé dans l'état  $\mathbf{n}$ .

Cette méthode est donc vraiment performante pour simuler les systèmes à basse température (ou ceux qui possèdent des taux de transition faibles). Toutefois, il ne faut pas oublier qu'il faut évaluer à chaque pas de temps  $P(\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{n}')$  pour tout les états  $\mathbf{n}'$  accessibles depuis l'état  $\mathbf{n}$ . Ce nombre d'états peut devenir très important. Par conséquent, cette étape du calcul peut avoir un coût non négligeable. Dans certains cas, il n'est pas nécessaire de mettre à jour toutes les probabilités de transitions  $P(\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{n}')$  mais seulement une partie d'entre elles.

### Application de la méthode Monte-Carlo en temps continu aux KCM's

La méthode de Monte-Carlo en temps continu est particulièrement utile pour simuler les KCM's. En effet, les transitions ne sont possibles que sur les sites facilités (voir section 2.3). De plus, si on se limite aux modèles FA et East, on utilise des variables binaires  $n_i \in \{0, 1\}$  donc une seule transition  $P(1 - n_i \rightarrow n_i)$  n'est possible sur chaque site  $i$ . Dans le cas des KCM's, calculer  $P(\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{n}')$  revient donc, en se limitant aux sites facilités (qui sont peu nombreux à faible température), à connaître les nombres  $\mathcal{N}_{1 \rightarrow 0}$  et  $\mathcal{N}_{0 \rightarrow 1}$  définis comme

$$\mathcal{N}_{1 \rightarrow 0} = \sum_i^N \delta_{\mathcal{F}(n_i), 1} \delta_{n_i, 1} \quad (4.14)$$

$$\mathcal{N}_{0 \rightarrow 1} = \sum_i^N \delta_{\mathcal{F}(n_i), 1} \delta_{n_i, 0} \quad (4.15)$$

donnant respectivement le nombre de sites 1 et le nombre de sites 0 facilités ( $\delta$  est ici le symbole de Kronecker).  $N$  est le nombre total de sites du système et  $\mathcal{F}(n_i)$  est une

fonction valant 1 si le site est facilité et 0 dans le cas contraire.

On voit donc qu'il est particulièrement aisé d'implémenter une méthode en temps continu dans le cas du modèle FA et East puisque leurs contraintes cinétiques ne concernent que les premiers voisins de chaque spin. Cette méthode sera alors très performante car la mise à jour du tableau  $P(\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{n}')$  sera très simple : elle ne se limite qu'à quelques termes. Ainsi, dans le cas du modèle FA ou East

$$\sum_{\mathbf{n} \neq \mathbf{n}'} P(\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{n}') = \mathcal{N}_{1 \rightarrow 0} W(1 \rightarrow 0) + \mathcal{N}_{0 \rightarrow 1} W(0 \rightarrow 1). \quad (4.16)$$

où  $W(1 \rightarrow 0)$  et  $W(0 \rightarrow 1)$  sont les probabilités d'accepter respectivement le retournement d'un spin 1 et d'un spin 0. De cette expression, on peut déduire facilement une expression de  $\Delta t$  à l'aide de la relation (4.13).

Toutefois, dans certaines situations bien précises, il faut prendre certaines précautions avant d'utiliser cette méthode. Si on se place dans le cas du modèle East ou du modèle FA en basse dimension,  $\Delta t$  peut fluctuer de manière très importante provoquant des déviations par rapport à la courbe réelle (voir figure 4.2). Ainsi, lorsqu'on prépare un système à haute température, la moitié des sites seront occupés par des défauts d'après l'équation (2.16). Pour un système de taille  $L$  à haute température et dans le cadre d'une dynamique Métropolis, on obtient alors, d'après l'équation (4.16), que

$$\Delta t \stackrel{T \rightarrow \infty}{=} \frac{1}{L}. \quad (4.17)$$

Nous verrons par la suite que très rapidement après avoir réalisé la trempe à très basse température (voir la sous-section 4.2.1) la concentration en défauts va atteindre un palier car tous les défauts facilités ont maintenant relaxé et tous les défauts sur le palier sont isolés par conséquent  $\mathcal{N}_{1 \rightarrow 0} = 0$ . La concentration des défauts sur ce palier étant  $0.5e^{-1/2}$ , on a sur ce palier

$$\Delta t = \frac{e^{\beta+1/2}}{L} \quad \text{pour le modèle FA} \quad (4.18)$$

$$\Delta t = \frac{2e^{\beta+1/2}}{L} \quad \text{pour le modèle East} \quad (4.19)$$

où  $\beta = 1/T$ . Ces taux ne diffèrent que d'un facteur 2 car un défaut dans le modèle FA facilitera deux fois plus de sites. On voit qu'à basse température, puisqu'on est obligé de prendre  $L \gg \exp(\beta) \gg 1$  afin d'éviter tout effet de taille finie,  $\Delta t = 1/L \ll 1$  est très petit dans le régime initial alors qu'il est très grand sur le plateau  $\Delta t \approx \frac{e^{\beta+1/2}}{L}$ . On voit donc que les fluctuations de  $\Delta t$  peuvent devenir très grandes par rapport à l'échelle de temps nécessaire à la transition entre ces deux états.

Pour résoudre ce problème, une des possibilités est d'augmenter la taille (Éq. 4.19) (bien sûr, pour des raisons pratiques on ne peut pas prendre  $L$  trop grand) de notre système afin d'empêcher que l'évènement  $N_{1 \rightarrow 0} = 0$  ne se produise avant qu'on ait atteint le plateau. Il suffit donc de choisir une taille  $L$  suffisamment grande afin de reproduire au mieux la courbe de l'énergie avec la précision que l'on s'impose.

L'autre possibilité consiste à utiliser un algorithme Monte-Carlo simple pour simuler cette échelle de temps et d'utiliser une méthode en temps continu pour les échelles de

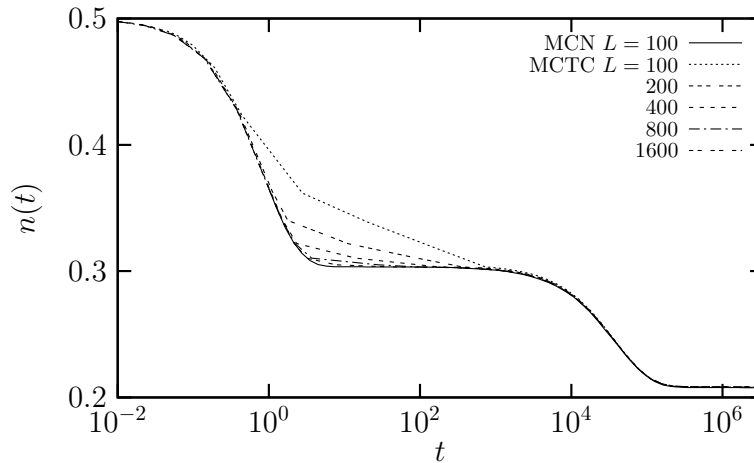


FIG. 4.2 – Évolution de l'énergie dans le cas du modèle East pour une trempe à  $T = 0.1$ . On voit clairement que le système doit atteindre au moins une taille  $L = 1600$  avec un algorithme en temps continu (MCTC) afin de diminuer les fluctuations de  $\Delta t$  et ainsi reproduire la courbe obtenue avec un algorithme Monte-Carlo simple (MCS) avec un système de taille  $L = 100$ .

temps plus grande où les fluctuations de  $\Delta t$  deviendront alors négligeables. On voit, en effet sur la figure 4.2, qu'une taille relativement faible avec un algorithme Monte-Carlo simple permet de mesurer correctement la courbe de l'énergie du modèle East.

### 4.1.3 Autres méthodes possibles

Des algorithmes spécifiques pour les KCM's ont été développés pour franchir les différentes barrières en énergie apparaissant dans les relaxations non-triviales de ces systèmes [156]. Ces algorithmes sont basés sur des chaînes de Markov absorbantes qui sont particulièrement utilisées dans l'étude des systèmes possédant de nombreux états métastables. Si on regarde par exemple la dynamique microscopique du modèle East, on s'aperçoit qu'on a besoin de créer des chaînes d'excitations, processus peu probable à basse température. En effet si on part d'une excitation isolée, on se rend compte que si on veut relaxer un domaine de taille trois cet enchaînement de configurations peut se produire :

$$10001 \rightarrow 11001 \rightarrow 10001 \rightarrow 11001 \rightarrow 11101 \dots$$

On voit clairement que même un algorithme en temps continu ne suffit pas à franchir une telle barrière mais qu'on a besoin de changer l'état de plusieurs spins afin de relaxer notre domaine. On doit ainsi généraliser l'algorithme en temps continu à des ordres supérieurs et suivant la configuration  $\mathbf{n}$  dans laquelle on se trouve, choisir parmi les différents algorithmes qui sont à notre disposition afin d'évaluer le temps nécessaire à la création d'une chaîne de 1, 2, 3, ... excitations. Ces méthodes ont permis ainsi de simuler le modèle East jusqu'à la troisième relaxation à une température  $T = 0.01$ , c'est-à-dire une échelle de temps  $t \approx \exp(3/T) \approx 1.9e130$  pas de temps Monte-Carlo, échelle de temps inaccessible à ce jour avec les processeurs actuels et une méthode Monte-Carlo simple.

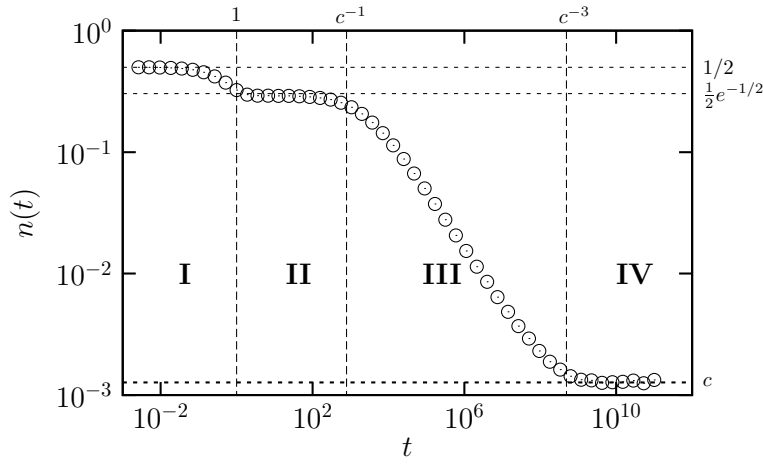


FIG. 4.3 – Évolution temporelle de l'énergie  $n(t)$  en fonction du temps  $t$  pour le modèle FA en dimension 1 dans le cas d'une trempe à  $T = 0.15$ . On distingue quatre régimes avec des échelles de temps bien définies.

## 4.2 Distribution des tailles de domaines

### 4.2.1 Cas du modèle FA

L'ensemble des résultats analytiques du modèle FA provient du fait que l'on peut faire un parallèle entre le modèle FA et les processus DLPC « Diffusion Limited Pair Coagulation » [157, 152]. Cette approche nous permet de disposer de nombreux outils car l'étude des processus de réaction-diffusion a donné lieu à de nombreuses recherches [158]. Nous pouvons ainsi obtenir des résultats exacts pour les observables qui nous intéressent dans le cas des fermions libres du DLPA « Diffusion Limited Pair Annihilation » au DLPC. Ainsi, cette technique nous permet d'obtenir des résultats dans le cas d'observables à plusieurs temps qui sont particulièrement adaptées dans le cas d'études de systèmes vieillissants.

### Dynamique microscopique

Afin de modéliser la dynamique vitreuse avec le modèle FA (voir section 2.3), on va s'intéresser principalement au cas du modèle FA à très basse température ( $c \rightarrow 0$ ), là où la mobilité des particules est très faible et la dynamique est hétérogène (voir section 2.2). Tout comme dans le chapitre précédent, pour mettre notre système hors-équilibre, on réalise une trempe d'un échantillon préparé à une température infinie (correspondant à une concentration initiale  $c_0 \equiv c(T \rightarrow \infty) = 1/2$ ) à une température très basse. Ainsi, si on réalise ce type d'expérience dans le cadre d'une simulation numérique, on obtient alors l'évolution temporelle de

$$n(t) = \frac{1}{N} \sum_i \langle n_i(t) \rangle \quad (4.20)$$

décrite sur la figure 4.3. Quatre régimes (notés I, II, III et IV) différents apparaissent, chacun avec des échelles de temps bien définies :

- I. Pour  $t \approx \mathcal{O}(1)$ , les nombreux défauts facilités relaxent. En effet, dans la configuration initiale chaque site a une probabilité  $c_0 = 1/2$  d'être un défaut. Les configurations les plus présentes sont donc des défauts adjacents qui peuvent s'annihiler sans diffuser. La dynamique est alors contrôlée par les processus de désexcitation  $11 \rightarrow 10$  qui se produisent sur une échelle de temps très courte. Lors du passage du régime I au régime II, typiquement on a donc ce type d'évolution du système :

$$\underbrace{\dots 110101110010 \dots}_{\text{Régime I}} \xrightarrow{t \approx \mathcal{O}(1)} \underbrace{\dots 100101000010 \dots}_{\text{Régime II}}$$

- II. Pour  $1 \leq t \leq c^{-1}$ , l'énergie du système décrit un plateau. Tous les spins sont isolés (voir configuration ci-dessus), aucune configuration "11" n'a survécu pendant le régime I. Ce processus a été analysé dans [159, 160]. La densité d'excitations passe de sa valeur initiale  $c_0 = 1/2$  à  $c_0 \exp(-c_0) \approx 0.3$  correspondant à une distance typique moyenne entre les domaines de  $\exp(c_0)/c_0 \approx 3.3$  sites.
- III. Pour  $c^{-1} \leq t \leq c^{-3}$ , on se trouve dans le régime de vieillissement. Les processus d'excitation  $10 \rightarrow 11$  dominent [157, 152]. Ces deux défauts seront donc facilités et l'un d'entre eux peut relaxer rapidement (taux  $1 - c \approx 1$ ) ; si l'excitation sur le site initial disparaît, celle-ci s'est effectivement déplacée d'un site. Ce type de processus nécessite d'augmenter l'énergie du système ce qui correspond à une dynamique activée (voir section 2.3). La constante de diffusion est  $D = c/2$  [157, 152]. Quand deux excitations, après avoir diffusé, deviennent adjacentes, chacune facilite l'autre et par conséquent une des deux peut relaxer. La décroissance de la densité d'excitations  $n(t)$  dans ce régime est donc due à ces processus de diffusion-coagulation. Le processus inverse de « branchement » est aussi possible, c'est-à-dire créer deux nouvelles excitations à partir d'une existante. Toutefois ce processus possède un taux  $\sim c^2$  négligeable devant les taux des processus de diffusion et de coagulation dans l'échelle de temps  $c^{-1} \leq t \leq c^{-2}$  [157, 152]. Pour des temps plus importants, les processus de « branchement » vont devenir plus importants puisque ce sont les seuls à pouvoir créer des défauts. Ils vont ainsi permettre à la densité de défauts de se stabiliser et ainsi d'atteindre sa valeur d'équilibre  $n(t \rightarrow \infty) = c$ .
- IV. Pour  $t \geq c^{-3}$ , le système retrouve sa dynamique d'équilibre. La densité en défauts fluctue autour de  $c$ .

Il est important de remarquer que la dynamique effective en terme de diffusion-coagulation possède un point critique dynamique  $c \rightarrow 0$ , où les échelles de temps et de longueurs divergent [98, 100]. On peut alors utiliser les outils des phénomènes critiques comme le groupe de renormalisation [98, 100] et ainsi définir des exposants critiques. L'exposant du paramètre d'ordre  $n(t \rightarrow \infty) = c \sim c^\beta$  est fixé à  $\beta = 1$  à cause de la balance détaillée. La longueur d'échelle  $\xi$  et l'échelle de temps  $t_{rel}$  des fonctions de relaxations appropriées définissent les autres exposants comme  $\xi \sim c^{-\nu}$  et  $Dt_{rel} \sim \xi^z \sim c^{-z\nu}$ .

### Résolution analytique

Les premières études en théorie des champs [100] ont suggéré que le modèle FA appartenait à la classe d'universalité de la percolation dirigée avec une dimension critique

supérieure  $d_c = 4$ . Cependant, des études plus approfondies ont montré que  $d_c = 2$  [101]. Ceci peut-être déduit en faisant un parallèle entre le modèle FA et d'autres modèles défaut-diffusion où les défauts ou les « particules » s'annihilent en paires ( $A + A \rightarrow 0$ , où  $A$  symbolise un défaut) et se créent de manière similaire ( $0 \rightarrow A + A$ ) en paire.

La résolution analytique de la distribution de domaines dans le modèle FA a été réalisée par P. Mayer et P. Sollich [152] à l'aide de processus de réaction-diffusion. Ainsi, en utilisant des notations de mécanique quantique afin de représenter la dynamique de Markov, on peut associer à chaque état accessible  $\mathbf{n}$ , un vecteur unité distinct  $|\mathbf{n}\rangle$  dans un espace vectoriel ainsi que la distribution de probabilité temporelle sur les différents états  $p_t(\mathbf{n})$  le vecteur  $|p_t\rangle = \sum_{\mathbf{n}} p_t(\mathbf{n})|\mathbf{n}\rangle$ . Il est ensuite aisé de vérifier que l'évolution dynamique de ce vecteur est régie par

$$\partial_t |p_t\rangle = W |p_t\rangle \quad (4.21)$$

avec l'opérateur

$$W = \sum_i (F_i - 1) \hat{f}_i [(1 - c) \hat{n}_i + c(1 - \hat{n}_i)] \quad (4.22)$$

où  $\hat{n}_i = \sum_{\mathbf{n}} n_i |\mathbf{n}\rangle \langle \mathbf{n}|$  est l'opérateur mesurant la valeur du spin local,  $\hat{f}_i = \sum_{j=\text{n.n.}(i)} \hat{n}_j$  et  $F_i$  est l'opérateur qui flippe le spin  $i$ ,  $F_i |n_1, \dots, n_i, \dots, n_N\rangle = |n_1, \dots, 1 - n_i, \dots, n_N\rangle$ . En utilisant ce formalisme et en calculant l'évolution temporelle de notre système, on peut calculer la distribution de taille de domaines  $D_k(t)$  [157, 152], c'est-à-dire la probabilité d'avoir un domaine de taille  $k$  au temps  $t$ . On obtient une relation simple pour  $D_k(t)$

$$D_k(t) = e^{-2t} [I_{k-1} - I_{k+1}](2t) \quad (4.23)$$

où  $I_n(t)$  sont les fonctions de Bessel modifiées. Ce résultat est bien connu [161]. De l'équation (4.23) et en utilisant le fait que  $\sqrt{2\pi t} e^{-t} I_n(t) \sim e^{-n^2/(2t)}$  pour  $t, n \rightarrow \infty$  avec  $n^2/t$  fixé, on trouve que pour  $t \rightarrow \infty$  et pour des tailles de domaines  $k = \mathcal{O}(\sqrt{t})$ ,

$$D_k(t) = \frac{k}{t} e^{-2t} I_k(2t) \sim \frac{1}{\sqrt{\pi t}} \frac{k}{2\sqrt{t}} e^{-k^2/(4t)}. \quad (4.24)$$

La taille typique des domaines est  $k = \mathcal{O}(\sqrt{t})$  et de densité  $\mathcal{O}(t^{-1})$ . La probabilité de trouver de larges domaines  $k \gg \sqrt{t}$  décroît exponentiellement et les domaines de petites tailles  $k \ll \sqrt{t}$  ont une densité sous-dominante. En fait la densité de domaines ayant une taille finie avec  $k = \mathcal{O}(1)$  est  $D_k(t) \sim k/(2\sqrt{\pi t}^{3/2}) = \mathcal{O}(t^{-3/2})$  tandis que  $D_k(t) = \mathcal{O}(t^{-1})$  pour les domaines ayant une taille typique.

De  $D_k(t)$ , on peut facilement obtenir la dépendance temporelle de la densité d'excitations  $c(t)$  en associant une particule à chaque domaine à l'aide de la relation  $c(t) = \langle \hat{n}_i(t) \rangle$  et en sommant sur les différentes tailles de domaines  $k$ . Si on revient au formalisme introduit précédemment, il suffit de calculer  $\langle n_i(t) \rangle = \langle e | \hat{n}_i | p_t \rangle$  où  $\langle e | = \sum_{\mathbf{n}} \langle \mathbf{n} |$ . On obtient alors

$$n(t) = \sum_{k=1}^{\infty} D_k(t) = e^{-2t} [I_0 + I_1](2t). \quad (4.25)$$

En utilisant le fait que le comportement asymptotique dans la limite  $t \rightarrow \infty$  des fonctions de Bessel modifiées pour un ordre  $n$  fini et fixé est donné par [162]  $e^{-t} I_n(t) \sim (2\pi t)^{-1/2}$ , on peut déduire de l'équation (4.25) que la concentration  $n(t)$  va comme

$$n(t) \sim 1/\sqrt{\pi t}. \quad (4.26)$$

On trouve effectivement dans les simulations que  $n(t) \sim t^{-1/2}$  (voir tableau 4.1). En intégrant l'équation (4.24) sur  $\kappa = k/(2\sqrt{t}) \in ]0, \infty[$ , on montre que seuls les domaines ayant une taille typique  $k = O(\sqrt{t})$  contribuent à l'équation (4.26).

### Modèle FA pour $d > 1$

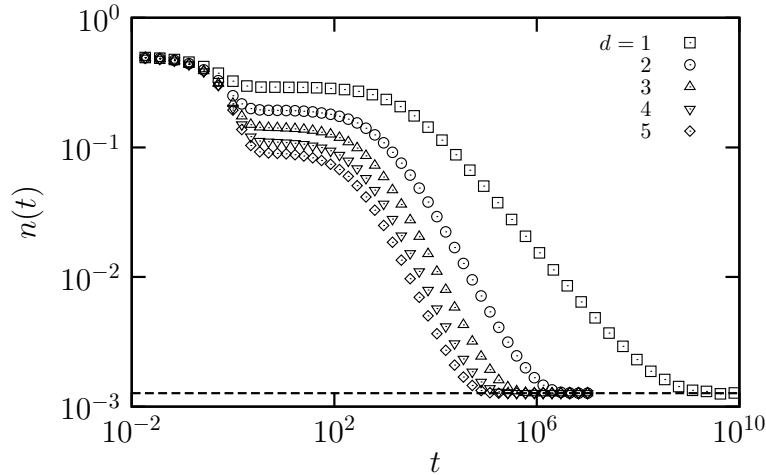


FIG. 4.4 – Évolution temporelle de l'énergie  $n(t)$  en fonction du temps  $t$  pour le modèle FA dans le cas d'une trempe à  $T = 0.15$  pour différentes dimensions. La ligne en pointillés correspond à la concentration d'équilibre  $c \approx \exp(-1/T)$ .

Si on étudie maintenant la dynamique hors-équilibre du modèle FA dans des dimensions  $d > 1$ , la courbe de l'énergie garde le même aspect qu'en dimension 1. La preuve est donnée sur la figure 4.4 qui représente la densité  $n(t)$  d'excitations pour  $T = 0.15$  pour des dimensions de 1 à 5 dans le cadre d'une dynamique hors-équilibre. On remarque que deux régimes sont affectés par le changement de dimension.

Tout d'abord la densité d'état au niveau du palier (régime II) diminue lorsque la dimension augmente. Ceci est dû au fait qu'augmenter la dimension  $d$  augmente la probabilité de faciliter un spin. Ainsi dans le régime initial (régime I), un spin peut être facilité par  $2d$  spins et pourra alors relaxer. La durée de vie du palier va diminuer avec la dimension et les distances typiques entre deux spins à l'issue du régime initial seront alors plus importantes.

Le second régime affecté est le régime de vieillissement (régime III). Pour les mêmes raisons que dans le régime II, l'augmentation de la dimension va favoriser la relaxation des spins. On trouve en effet que les exposants gouvernant la décroissance de  $n(t)$  dans le régime de vieillissement dépendent de la dimension  $d$  du système comme le montre le tableau 4.1.

#### 4.2.2 Cas du modèle East

La description microscopique ainsi que la détermination analytique de la distribution de domaines dans le modèle East ont été décrites par Sollich et Evans [151, 79].



d	1	2	3	4	5
$\gamma$	0.49	0.85	0.95	1	1

TAB. 4.1 – Exposants  $\gamma$  avec  $n(t) \sim t^{-\gamma}$  gouvernant la décroissance en excitation dans le régime de vieillissement du modèle FA. Les exposants ont été mesurés à l'aide d'une régression en loi de puissance en se limitant au régime de vieillissement sur les courbes de la figure 4.4. Le fait que l'on ne trouve pas 1 pour  $d = 3$  est dû au fait que les simulations ont été réalisées à trop haute température.

### Description microscopique de la dynamique

On considère de nouveau ici la dynamique hors-équilibre après une trempe d'une température infinie (*i.e.* chaque site a une probabilité 1/2 d'être une excitation) du modèle East à une température finie. Sur une échelle de temps très courte  $O(1)$ , le système va atteindre comme dans le modèle FA une configuration où toutes les excitations seront isolées. Cette relaxation n'est pas activée thermiquement puisqu'elle correspond à l'annihilation des spins qui sont facilités dans la configuration initiale. Ces excitations n'ont donc pas besoin de diffuser pour relaxer. La décroissance de l'énergie va ensuite se poursuivre grâce à des processus thermiquement activés. Toutefois celle-ci va être différente par rapport au modèle FA. En effet, l'asymétrie de la contrainte cinétique du modèle East rend la dynamique plus coopérative. Chaque spin haut ne peut changer d'état si et seulement si, un front de spins haut s'est propagé de son premier voisin à gauche jusqu'à lui comme l'indique la séquence suivante :

$$10001 \rightarrow 11001 \rightarrow 11101 \rightarrow 11111 \rightarrow 11110.$$

Pour être précis, si on considère un spin haut au site  $d$  et si son premier voisin à gauche se trouve au site 0, pour relaxer ce domaine de taille  $d$ , un front de défauts doit se propager jusqu'au site  $d - 1$  ceci mobilisant  $n_d$  sites. Naïvement, on pourrait croire que créer ce front d'excitation coûte une énergie  $d - 1$  en prenant les spins  $n_1, n_2, \dots, n_{d-1}$  en les retournant en position haute. Toutefois, différentes études [81, 151, 79] ont montré que la façon la plus efficace de créer un front d'excitations est de créer un front dont la longueur augmente hiérarchiquement en puissance de 2 (voir figure 4.5). Ainsi, il semble important de comprendre comment évolue la hauteur de la barrière  $h(d)$  en fonction de la taille du domaine  $d$  que l'on veut éliminer. Si on s'intéresse aux cas  $d = 1, 2, 3, 4$  on obtient les séquences présentées sur la figure 4.5. On doit créer une excitation intermédiaire au site 2 qui va permettre de créer une excitation au site 4, on enlève ensuite le site intermédiaire au site 2. Ce processus va ainsi continuer : création d'une excitation intermédiaire au site 8 en utilisant l'excitation au site 4 et ainsi de suite. En prenant en compte le nombre maximal d'excitations existant à tous les temps, on voit que la taille de la barrière en énergie pour mettre en abaisser le spin haut existant au site  $d$  (par la création d'un spin haut au site  $d - 1$ ) est

$$k \text{ pour } 2^{k-1} < d \leq 2^k, \quad (4.27)$$

où  $k = 0, 1, 2, \dots$  [151, 79]. Ces processus de relaxation ont lieu sur des échelles de temps  $t \approx \exp(k/T) \approx c^{-k}$ . Lorsque la température va décroître, le rapport de deux de ces échelles de temps va diverger. Ainsi, pour les basses températures, le système va relaxer

$d = 1$	$\underline{11} \rightarrow 10$	$h(1) = 1$
$d = 2$	$101 \rightarrow \underline{111} \rightarrow 110 \rightarrow 100$	$h(2) = 2$
$d = 3$	$1001 \rightarrow 1101 \rightarrow \underline{1111} \rightarrow \dots \rightarrow 1000$	$h(3) = 3$
$d = 4$	$10001 \rightarrow \dots \rightarrow \underline{11101} \rightarrow 10101 \rightarrow 10\underline{111}$ $\rightarrow \dots \rightarrow 10100 \rightarrow \dots 10000$	$h(4) = 3$

FIG. 4.5 – Différentes séquences nécessaires à l'élimination d'un domaine de taille  $d$  dans le modèle East. La hauteur de la barrière est donnée par  $h(d)$  et les spins facilités ont été soulignés dans les configurations les plus hautes en énergie pour chaque valeur de  $d$ .

en différents « paliers » correspondant à chacune des valeurs de  $k$  séparés par des échelles de temps bien définies. On peut inclure dans cette description la première relaxation suivant la trempe où les domaines de tailles  $d = 1$  disparaissent sans dynamique activée ; cette relaxation correspond au palier  $k = 0$ .

### Détermination analytique des distributions de domaines

On cherche ici à déterminer la valeur de  $P(d, t)$  qui correspond à la probabilité d'avoir un domaine de taille  $d$  à un instant  $t$ . Cette distribution de domaines dans le cas du modèle East pour une dynamique hors-équilibre peut être obtenue analytiquement. L'idée est de voir cette dynamique comme une croissance de domaine : quand le spin haut définissant la limite droite d'un domaine disparaît, ce domaine fusionne avec son voisin de droite. Puisque le taux de disparition d'un spin haut dépend seulement de la taille  $d$  du domaine qu'il délimite, aucune corrélation entre domaines voisins ne peut se développer durant un tel processus [151, 79]. Pour des petites valeurs de  $c$ , l'évolution de la distribution de domaines  $P(d, t)$  peut alors être déterminée sans approximations par une approche d'« intervalles indépendants ». Si on se place au niveau du palier  $k$  de la dynamique, on trouve que l'évolution de  $P(d, t)$  est gouvernée par l'équation différentielle (pour  $d > 2^k$ )

$$\frac{\partial}{\partial t} P(d, t) = \sum_{2^{k-1} < d' \leq 2^k} P(d - d', t) \left[ -\frac{\partial}{\partial t} P(d', t) \right]. \quad (4.28)$$

La somme ne se limite qu'aux domaines de taille  $2^{k-1} < d' \leq 2^k$ , c'est à dire seulement aux domaines « actifs »  $d'$  qui peuvent être éliminés sur le palier  $k$ . Le taux pour créer des domaines plus grands « inactifs » est le produit du taux de disparition d'un domaine de taille  $d'$ ,  $[-(\partial/\partial t)P(d', t)]$ , et de la probabilité  $P(d - d')$  d'avoir un domaine de taille  $d - d'$  sur la droite. Cette équation peut être résolue analytiquement [151, 79] pour décrire les distributions de tailles de domaines au début et à la fin de chaque palier  $k$ . Pour cela, on utilise les fonctions génératrices [151]

$$G(z, t) = \sum_d P(d, t) z^d, \quad H(z, t) = \sum_{2^{k-1} < d \leq 2^k} P(d, t) z^d, \quad (4.29)$$

où  $H$  est l'analogie de  $G$  restreint aux domaines actifs. L'équation (4.28) ne concerne que les domaines inactifs de longueur  $d$ , on a

$$\frac{\partial}{\partial t} [G(z, t) - H(z, t)] = G(z, t) \left( -\frac{\partial}{\partial t} \right) H(z, t), \quad (4.30)$$

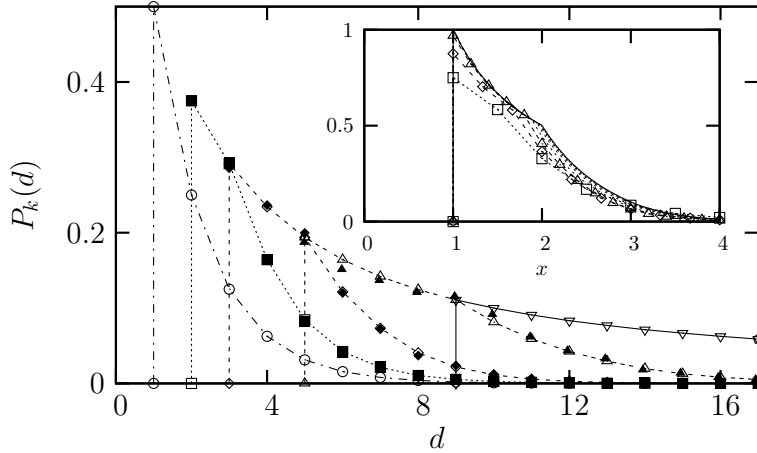


FIG. 4.6 – Distribution des tailles de domaine dans le modèle East pour les premiers paliers de la dynamique. Les symboles ouverts sont les prédictions théoriques pour le régime de croissance de domaines irréversible (solutions de l'équation (4.28)), les symboles pleins sont les résultats des simulations :  $k = -1$  ( $\circ$ ) (condition initiale), 0 ( $\square$ ), 1 ( $\diamond$ ), 2 ( $\triangle$ ), 3 ( $\nabla$ ). L'encart montre  $d_{min}P_k(d)$  en fonction de  $x = d/d_{min}$  montre la convergence des différentes courbes vers la courbe maîtresse prédite pour  $\tilde{P}(x)$  (ligne pleine) pour les grandes valeurs de  $k$ . Extrait de [151].

et ainsi

$$G(z, t) = 1 + [G(z, 0) - 1] \exp[H(z, 0) - H(z, t)]. \quad (4.31)$$

Dans la limite  $t \rightarrow \infty$ , tous les domaines actifs auront disparus, ( $H \rightarrow 0$ ). On peut alors déduire une relation sur les fonctions génératrices pour les plateaux  $k - 1$  et  $k$ ,

$$G_k(z) = 1 + [G_{k-1}(z) - 1] \exp[H_{k-1}(z)]. \quad (4.32)$$

Si on définit la fonction  $h_k(d)$  comme la transformation inverse de  $\exp[H_k(z)] - 1$ , *i.e.*  $\exp[H_k(z)] - 1 = \sum_d h_k(d) z^d$ , on obtient une relation récursive sur la distribution de taille de domaines :

$$P_k(d) = P_{k-1}(d) - h_{k-1}(d) + (P_{k-1} * h_{k-1})(d). \quad (4.33)$$

En partant de la condition initiale  $P_{-1}(d) = 2^{-d}$ , on trouve facilement des solutions de l'équation précédente :

$$P_{-1}(1) = \frac{1}{2}, \quad P_0(2) = \frac{3}{8}, \quad P_1(3) = \frac{7}{24}, \quad P_2(4) = \frac{15}{64}. \quad (4.34)$$

Les distributions obtenues par la résolution numérique de l'équation (4.33) [151, 79], ont été représentées sur la figure 4.6. Les simulations numériques ont été réalisées sur une chaîne de taille  $L = 2^{15}$  avec  $\exp(-1/T) = 10^{-4}$  pour  $k = 0, 1$  et  $\exp(-1/T) = 10^{-3}$  pour  $k = 2$ . Les résultats de ces simulations ont été représentés aussi sur la figure 4.6. On peut voir qu'on a un parfait accord entre les simulations numériques et les distributions de tailles de domaines prédites par l'équation (4.33).

Afin de bien décrire la dynamique en escalier, il convient d'adopter des notations adaptées aux échelles de temps de chaque palier  $k$ . Ainsi, chaque palier sera indicé par

le palier qui le suit, *i.e.* le palier indicé 0 correspond à l'échelle de temps  $c^0 \ll t \ll c^{-1}$ . Plus généralement, on utilise les notations suivantes :

$$\nu = T \ln t, \quad k = \lfloor \nu \rfloor, \quad a = \nu - k. \quad (4.35)$$

Le palier  $k$  décrit ainsi le plateau qui a été atteint au temps  $t$  (cette notation diffère de celle utilisée dans [151, 79] où les auteurs avaient choisi  $k + 1$ ). Avec cette notation, la condition initiale est donnée par  $k = -1$ . La variable  $\nu$  permet de rééchelonner les échelles de temps de chaque palier  $k$  ayant une durée de vie  $t \approx \exp(k/T) \approx c^{-k}$  (L'expression donnant  $\nu$  est obtenue en inversant cette relation). Ainsi, à chaque fois que  $\nu$  sera un entier, le système changera de palier. La partie entière de  $\nu$ ,  $k = \lfloor \nu \rfloor$ , permet de repérer les différents paliers  $k$  alors que sa partie décimale  $a$  nous permet de savoir où on se trouve sur chaque palier (exemple : si  $\nu = 1.5$ , cela signifie qu'on se trouve sur le palier indicé un et comme  $a = 0.5$ , on est sur le milieu de ce palier par rapport au temps de résidence du système dans ce palier).

Une analyse plus approfondie de la figure 4.6 suggère que la distribution de domaines obéit à une loi d'échelle pour les grandes valeurs de  $k$ . Celle-ci est déterminée en rééchelonnant les différentes distributions par la taille minimale des domaines présents au temps  $t$

$$d_{\min}(t) = 2^k + 1. \quad (4.36)$$

Nous avons ainsi représenté  $d_{\min}(t)P_k(d)$  en fonction de  $x = d/d_{\min}(t)$  dans l'encart de la figure 4.6. On voit que, dans cette représentation, les différentes distributions convergent vers une courbe maîtresse  $\tilde{P}(x)$  au fur et à mesure que  $k$  croît. Cette distribution limite  $\tilde{P}(x)$  peut, en fait, être déterminée analytiquement. [151, 79] : sa transformée de Laplace est  $1 - \exp[-\text{Ei}(s)]$  où  $\text{Ei}(s) = \int_1^\infty dz \exp(-zs)/z$ . En développant  $\text{Ei}(s)$  et en inversant la transformée, on obtient alors que

$$\tilde{P}(x) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^l}{l!} f_l(x), \quad (4.37)$$

où les fonctions  $f_l(x)$  peuvent être définies récursivement par des convolutions successives

$$f_0(x) = \delta(x), \quad f_1(x) = \Theta(x-1)\frac{1}{x}, \quad f_{l+1}(x) = (f_l * f_1)(x). \quad (4.38)$$

Ici  $\Theta(x)$  et  $\delta(x)$  sont respectivement les fonction d'Heaviside et la fonction de Dirac. On peut calculer de manière explicite  $f_2(x) = \Theta(x-2)(2/x) \ln(x-1)$  alors que pour  $l \geq 3$ , l'expression analytique des  $f_l(x)$  ne peut être déterminée de manière simple. Heureusement pour nous, chaque  $f_k(x)$  contient un facteur  $\Theta(x-k)$ . On n'a donc besoin que des quelques premières fonctions  $f_k(x)$  si on veut les évaluer sur une plage de valeurs de  $x$  raisonnable.

### Évolution temporelle de la concentration en défauts

A partir de la distribution de la taille de domaines, il est facile de prédire la densité d'excitations (qui se confond ici avec l'énergie)  $n(t) = 1/\bar{d}$  où  $\bar{d}_k = \sum_d dP_k(d)$  est la distribution moyenne des tailles de domaines sur le palier  $k$ . On peut voir sur la figure 4.7 que la hauteur des différents paliers prédite pour  $T \rightarrow 0$  est en parfait accord avec les simulations numériques bien que celles-ci aient été réalisées à  $T > 0$ . La

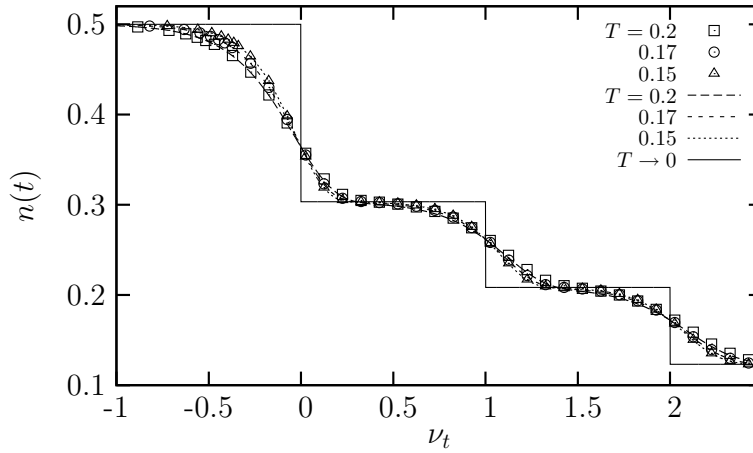


FIG. 4.7 – Concentration en défauts (énergie)  $n(t)$  en fonction de  $\nu_t$  pour trois températures différentes. Les symboles représentent les résultats des simulations. La ligne pleine donne la prédiction pour  $T \rightarrow 0$  alors que les lignes pointillées donnent la prédiction théorique (4.39).

différence visible entre les simulations et la prédiction théorique provient des échelles de temps sur lesquelles s'effectuent les relaxations. Alors que pour  $T \rightarrow 0$ , celles-ci s'effectuent à chaque fois que  $\nu_t$  prend une valeur entière, pour  $T \neq 0$  elles ont lieu sur des échelles de temps (en terme de  $\nu_t$ ) plus longues. Les relaxations sont alors de plus en plus douces au fur et à mesure que  $T$  augmente. En analysant plus en détails la dynamique, on peut prédire cet effet. Pour cela, on se base sur le fait que  $1/n(t) = \bar{d}(t) = (\partial/\partial z)G(z=1, t)$ . Comme les différentes relaxations ont lieu sur des échelles de temps  $\sim c^{-k}$  avec  $k = 0, 1, 2, \dots$  on peut écrire

$$\ln \left( \frac{n(t)}{n(0)} \right) = - \sum_{k=0}^{\infty} g_k(c^k t), \quad (4.39)$$

où les fonctions  $g_k(\cdot)$  décrivent la relaxation dans le palier  $k$  et sont indépendants de  $c$  pour le terme dominant. Chaque  $g_k(\xi)$  augmente de 0 pour  $\xi = 0$  et approche une limite finie pour les  $\xi$  grands.

De la relation (4.31), on déduit

$$n(t) = n(0) \exp[H(1, t) - H(1, 0)]. \quad (4.40)$$

On a besoin de connaître l'évolution temporelle de  $H(1, t)$ . Comme les domaines actifs ne peuvent être recréés durant le processus de croissance domaines, on peut écrire

$$H(1, t) = \sum_{2^{k-1} < d \leq 2^k} P(d, t) = \sum_{2^{k-1} < d \leq 2^k} P(d, 0) S(d, t), \quad (4.41)$$

où  $S(d, t)$  est la probabilité de survie d'un domaine de taille  $d$ . Au palier  $k = 0$ , la disparition d'un domaine de taille  $d = 1$  correspond à un spin en position haute qui passe en position basse. On a donc  $S(1, t) = \exp[-(1-c)t] \approx \exp(-t)$  pour  $c \rightarrow 0$ . Comme  $P_{-1}(1) = 1/2$  (voir Éq. 4.34) au début du palier 0, alors  $H(1, t) = \exp(-t)/2$ .

En insérant ce résultat dans (4.40), on obtient directement

$$\bar{g}_0(\xi) = \frac{1}{2} (1 - e^{-\xi}). \quad (4.42)$$

Pour les autres paliers correspondant à des tailles de domaines  $d$  plus grands, on utilise une chaîne de Markov « perméable » qui se termine dès que le spin  $n_d$  se retourne en position basse. On peut ainsi obtenir les différentes fonctions  $g_k(\xi)$  (pour des détails voir l'appendice B de [163])

$$g_1(\xi) = \frac{3}{8} (1 - e^{-\xi/2}), \quad (4.43)$$

$$g_2(\xi) = \frac{7}{24} (1 - e^{-2\xi/3}) + \frac{15}{64} (1 - e^{-\xi/4}) \quad (4.44)$$

De la relation (4.39) et en se limitant aux termes  $g_0, g_1$  et  $g_2$ , on obtient une expression de  $n(t)$  dépendante de  $c$  (donc de la température) valable sur les échelles de temps accessibles à nos simulations pour des températures pas trop basses. Nous avons représenté sur la figure 4.7 les prédictions de cette équation pour trois températures différentes. On s'aperçoit qu'on a un très bon accord entre les prédictions de l'équation (4.39) et les résultats des simulations. Les différentes relaxations du système et leur dépendance en temps et en température (pour les basses températures) sont donc très bien décrites par l'équation (4.39).

Dans la limite des grandes valeurs de  $k$ , la valeur moyenne de  $x$  pour la distribution (4.37) est  $\exp(\gamma) = 1.78\dots$  avec  $\gamma$  la constante d'Euler. En revenant à la densité de défauts, on obtient

$$n(t) = 1/\bar{d} = e^{-\gamma} 2^{-k}, \quad (4.45)$$

pour les grandes valeurs de  $k$ . À cause de la dépendance logarithmique de  $k$  en fonction de  $t$ , on obtient que  $n(t) \sim t^{-T \ln 2}$ , le modèle East possède une décroissance de la concentration en défauts vers zéro à basse température gouvernée par un exposant  $T \ln 2$ .

Il existe dans le modèle East deux limites intéressantes où des résultats analytiques peuvent être obtenus : la limite des petites valeurs de  $k$ , typiquement de l'ordre de un correspondant au régime de croissance de domaines irréversible et la limite des grandes valeurs de  $k$  qui correspondent au régime « paste-all ». Nous décrirons maintenant ces deux régimes.

### Régime de croissance de domaines irréversible

La croissance de domaines irréversible devient exact dans la limite  $c \rightarrow 0$  pour un palier  $k$  fixé *i.e.* avec des tailles typiques de domaines  $d$  conservées et de l'ordre de un. Le fait de prendre cette limite assure que les spins hauts peuvent, en effet, se retourner de manière irréversible. En effet, la probabilité d'observer, à un instant donné et pour un domaine de longueur  $d$ , un spin haut participant à un front d'excitations fluctuant est  $O(dc)$  et peut dans ce cas être négligé. Dans ce régime, les échelles de temps pour les différents paliers pour les petites valeurs de  $c$  seront toujours supérieures aux échelles de temps nécessaires aux relaxations des différentes échelles de longueur composant les domaines actifs.

### Régime « paste-all »

Nous avons vu que dans la limite des grandes tailles de domaines,  $n(t) \sim t^{-T \ln 2}$  (voir Éq. 4.45). Dans ce régime, la décroissance de l'énergie est algébrique, et les paliers ont disparu : on se trouve en présence d'une hiérarchie infinie d'échelle de temps. C'est précisément ce régime qu'on appelle le régime « paste-all » que nous allons détailler ci-dessous.

Si on souhaite s'intéresser à la taille typique des domaines quand ceux-ci sont de l'ordre de la taille d'équilibre d'un domaine  $\bar{d}_{\text{eq}} = 1/c$ , aucune des deux simplifications décrites ci-dessus ne s'appliquent. Dans ce cas il est plus judicieux de choisir  $c$  petit pour des valeurs fixes de  $\delta = dc$  plutôt que pour  $d$ .

Le cas  $\delta \geq 1$  donnant des informations sur une éventuelle transition vers le régime d'équilibre. Nous allons nous intéresser plutôt au cas  $\delta \ll 1$  correspondant aux premiers paliers de cette transition vers l'équilibre.

D'après (4.27), l'échelle de temps pour qu'un domaine de taille  $d$  relaxe est

$$t \sim c^{-k} \sim c^{-\ln d / \ln 2} \approx d^{1/(T \ln 2)}.$$

Dans le cas  $\delta \ll 1$ , on obtient alors le scénario suivant [79] : le fractionnement de la dynamique en différents paliers disparaît car le spectre des temps de relaxation dans le paliers devient large. Le temps  $t$  pour éliminer un domaine ayant une taille  $\delta$  reste

$$t \sim (\delta/c)^{1/(T \ln 2)}.$$

En comparant deux tailles de domaines,  $\delta_1$  et  $\delta_2$ , on montre que l'on a toujours  $t_2/t_1 \gg 1$  dans la limite  $T \rightarrow 0$  tant que  $\delta_2/\delta_1 > 1$ . Par conséquent, chaque spin haut a une « zone d'équilibration » bien définie (sur une longueur  $d \sim 1/c$ ) sur sa droite, de taille  $\delta \sim ct^{-T \ln 2}$ . Au fur et à mesure que  $t$  augmente, ces zones croissent ; quand celles-ci atteignent le spin haut suivant à leur droite, elles sont éliminées et les deux domaines fusionnent. Formulé autrement, la dynamique consiste alors à toujours éliminer le plus petit domaine et inclure toutes les longueurs sur sa droite dans ce domaines sur sa droite. Ce régime est appelé le régime « paste-all ».

Cette dynamique « paste-all » a été étudiée de manière indépendante dans la littérature [164]. La distribution de taille de domaines qu'il possède dans la limite du rééchelonnage est exactement identique [79] à celle trouvée à l'équation (4.37). Ceci montre que le régime de croissance de domaines irréversibles du modèle East va évoluer doucement vers le régime « paste-all ». Le régime « paste-all » a deux avantages pour l'analyse théorique : seulement le plus petit des domaines est « actif » et ainsi l'ordre temporel de disparition des domaines est déterminé ; ceci n'est pas le cas dans le régime de croissance de domaines irréversible où deux domaines voisins peuvent être actifs et peuvent l'un comme l'autre disparaître.

## 4.3 Dynamique de vieillissement du modèle FA

Dans ce chapitre, on va étudier les propriétés dynamiques du modèle FA pour  $d = 1$  dans le cas d'une dynamique hors-équilibre. On va ainsi mesurer différentes observables afin de mettre en évidence le vieillissement et le caractériser. Ensuite, on s'intéressera aux propriétés de diffusion de ces modèles. Pour l'ensemble de cette section,

les simulations ont été réalisées avec un algorithme en temps continu (voir la sous-section 4.1.2). La taille du système est choisie à  $L \approx 30c^{-1}$  afin de s'affranchir de tout effet de taille finie même si le système retrouve sa dynamique d'équilibre.

### 4.3.1 Dynamique vieillissante et hétérogène

Dans la section 2.3, nous avons présenté les modèles KCM's et justifié leur intérêt dans l'étude d'une dynamique vitreuse. Ces modèles ont, en effet, été étudiés [12, 106, 10] mais la plupart du temps à l'équilibre. Comme nous l'avons vu dans la sous-section 4.2.1, le modèle FA possède un régime de vieillissement dont l'échelle de temps augmente au fur et à mesure que  $T \rightarrow 0$ . De plus, dans le cas  $1d$ , nous avons vu que les limites de ce régime sont bien définies et typiquement il s'étend pour des temps  $t_w \in [c^{-1}; c^{-3}]$ . Il convient donc de choisir des températures assez basses afin que ce régime s'étende sur plusieurs décades et pour que nos mesures ne soient pas affectées par les changements de régime.

#### Fonctions de persistance à deux temps

On considère, dans un premier temps, la dynamique moyennée spatialement que l'on peut étudier à l'aide, par exemple, d'une fonction de corrélation à deux temps (voir section 2.1). Une des observables possibles pour cette fonction de corrélation est la persistance ; on peut ainsi définir la fonction de persistance moyenne à deux temps :

$$P(t, t_w) = \left\langle \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L P_i(t, t_w) \right\rangle \quad (4.46)$$

avec  $P_i(t, t_w)$  la persistance locale au site  $i$  prenant la valeur 1 si le spin  $i$  n'a pas changé d'état dans l'intervalle  $[t_w, t]$  et 0 dans le cas contraire. On notera  $\tau = t - t_w$ . On mesure donc, grâce à cette fonction, l'échelle de temps nécessaire pour que tous les spins aient relaxé. Nous avons représenté sur la figure 4.8, les résultats de nos simulations pour  $P(t, t_w)$  dans le cadre d'une trempe à basse température et pour différentes valeurs de  $t_w$  mesurées sur neuf décades. La première remarque est que les différentes mesures ne se superposent pas : on a bien brisure de l'invariance par translation dans le temps ce qui est une signature du vieillissement de notre système. Ensuite, on voit que plus  $t_w$  augmente, plus l'échelle de temps nécessaire à la relaxation de notre système augmente : la dynamique du système ralentit, on a donc bien une dynamique vitreuse pour ce système. On remarque que les premières mesures, celles pour  $t_w < 10^2$ , se superposent. Ces mesures ont été effectuées dans l'échelle de temps du plateau apparaissant dans l'énergie (voir figure 4.3) et par conséquent, elles ne sont pas des mesures dans le régime de vieillissement. Dans le cas opposé, c'est-à-dire pour la mesure  $t_w = 10^9$ , la courbe se superpose pratiquement à celle d'équilibre (ligne en trait plein) et on peut estimer que la dynamique vieillissante du système est déjà affectée par la dynamique d'équilibre.

#### Évolution du temps de relaxation $\tau_\alpha$ avec l'âge $t_w$

La figure 4.9 est une façon plus adaptée de voir les limites du régime de vieillissement. Elle représente le temps de relaxation  $\tau_\alpha$  de chacune de nos mesures en fonction du temps d'attente  $t_w$  pour différentes températures  $T$ . Comme définition du temps de



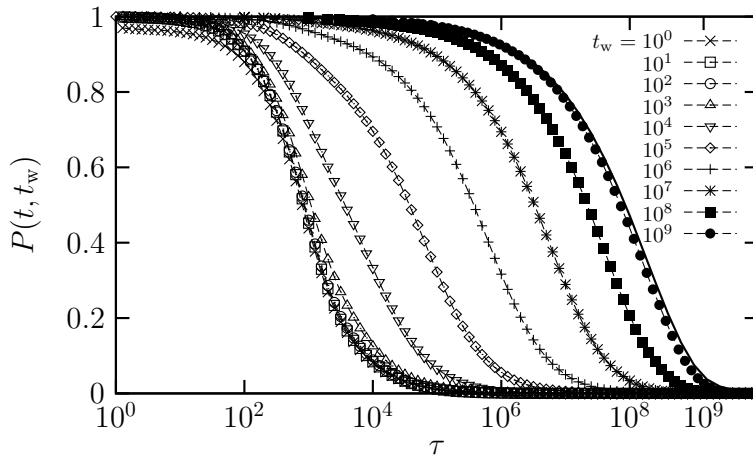


FIG. 4.8 – Fonctions de persistance à deux temps  $P(t, t_w)$  en fonction de  $\tau = t - t_w$  dans le cas d'une trempe à  $T = 0.15$  et pour différentes valeurs de  $t_w$ . La ligne en trait plein représente une mesure à l'équilibre  $t_w \rightarrow \infty$ .

relaxation, on a choisi  $P(\tau_\alpha - t_w, t_w) = e^{-1}$ . On voit clairement apparaître trois régimes délimités par une droite  $\tau_\alpha \sim t_w$ .

- Les mesures se trouvant à gauche de cette droite correspondent à celles effectuées sur le plateau de l'énergie  $t_w < c^{-1}$ . On voit que dans ce cas le temps de relaxation est indépendant de  $t_w$  et ne dépend que de la température  $T$ .

On peut évaluer cette dépendance facilement. En fait, en commençant une mesure sur le plateau de l'énergie, on sait que la distance moyenne séparant deux défauts est  $\ell = 2 \exp(1/2) \approx 3$ . La définition de  $\tau_\alpha$ ,  $P(\tau_\alpha - t_w, t_w) = e^{-1}$ , signifie que  $\tau$  correspond au temps nécessaire à la relaxation de  $e^{-1} \approx 2/3$  des spins. Ainsi, l'échelle de temps  $\tau_\alpha$  sera atteinte en moyenne lorsque deux spins de chaque domaines auront relaxé ou en d'autres termes, lorsque le spin délimitant chaque domaine aura diffusé d'un site. Ceci se produit avec une probabilité qui est le produit de la concentration de spins facilités multiplié par la probabilité pour que les spins se retournent. On aura donc dans ce régime

$$\tau_\alpha = e^{1/2} c^{-1}. \quad (4.47)$$

Nous avons testé cette relation dans l'encart de la figure 4.9. On voit qu'on a un accord parfait entre la relation (4.47) et nos simulations confirmant les approximations faites ci-dessus.

- Ensuite, lorsque  $c^{-1} < t_w < c^{-3}$ , le temps de relaxation  $\tau_\alpha$  dépend clairement de  $t_w$  et se superpose à la droite  $\tau_\alpha = t_w$ . Une régression effectuée sur nos données nous donne un exposant égal à un ce qui indique que l'on a ici du vieillissement simple  $\tau_\alpha \sim t_w$ . Des résultats similaires ont été trouvés notamment dans des modèles de polymères vieillissants [165].
- Enfin, on voit que dans le dernier régime,  $\tau_\alpha$  devient une nouvelle fois indépendant de  $t_w$  : notre système a atteint son régime d'équilibre et par conséquent, redevient invariant par translation dans le temps. La hauteur de ce plateau vaut  $\tau_\alpha \sim c^{-3}$ .

Les temps de relaxation  $\tau_\alpha$  du modèle FA des fonctions de persistance  $P(t, t_w)$  vont donc tous être compris entre  $e^{1/2} c^{-1}$  et  $c^{-3}$ .

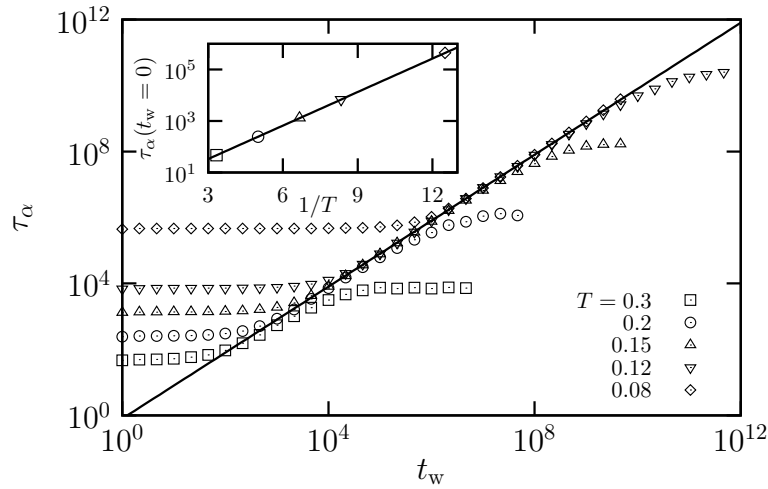


FIG. 4.9 – Temps de relaxation  $\tau_\alpha(t_w)$  en fonction de l'âge du système  $t_w$  pour différentes températures de trempe. Le trait plein correspond à la droite  $\tau_\alpha = t_w$ . Encart : Évolution du temps de relaxation  $\tau_\alpha$  pris en  $t_w = 0$  et représenté en fonction de  $1/T$ . Les points correspondent aux simulations, la ligne en trait plein est la prédiction (4.47).

### Comportement d'échelle des fonctions de persistance $P(t, t_w)$

Il convient maintenant d'étudier la forme de ces fonctions. Si à l'équilibre les fonctions de persistance à basse température sont bien décrites par une loi de KWW [12]

$$P(t, t_w \rightarrow \infty) = e^{-\left(\frac{t}{\tau_\alpha(T)}\right)^\beta} \quad (4.48)$$

avec  $\beta = 1/2$ , ceci n'est pas le cas pour les fonctions mesurées dans le régime de vieillissement. En fait, on s'aperçoit, à l'aide d'une représentation log-log (voir figure 4.10) que les fonctions de persistance à deux temps  $P(t, t_w)$  décroissent algébriquement avec un exposant  $\theta = -1$  pour toutes les valeurs de  $t_w$ . Étant donné que l'on se trouve en présence de vieillissement simple, il paraît vraisemblable de penser que ces fonctions de persistance obéissent à un comportement d'échelle simple du type

$$P(t, t_w) \stackrel{t \rightarrow \infty}{\sim} \left(\frac{\tau}{t_w}\right)^{-1}. \quad (4.49)$$

Nous avons testé cette hypothèse sur la figure 4.10 et on voit clairement que l'ensemble des mesures prises dans le régime de vieillissement se superposent parfaitement.

### Distribution des temps de relaxation en fonction de l'âge du système $t_w$

Afin de mieux comprendre l'origine de la décroissance algébrique observée pour la persistance (voir sous-section précédente), nous avons mesuré les distributions du logarithme du temps de persistance local,  $\Pi(\log_{10} t, t_w)$  que l'on peut facilement relier aux fonctions de persistance  $P(t, t_w)$  avec la relation

$$P(t, t_w) = \int_t^\infty dt' \Pi(\log_{10} t', t_w). \quad (4.50)$$

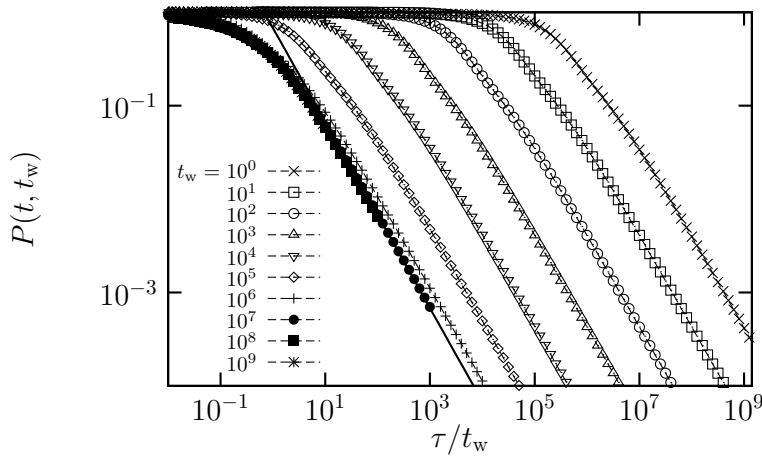


FIG. 4.10 – Rééchelonnage des fonctions de persistance à deux temps  $P(t, t_w)$  en fonction de la variable d'échelle  $\tau/t_w$  dans le cas d'une trempe à  $T = 0.08$ . Les mesures réalisées dans le régime de vieillissement ( $t_w = 10^7, 10^8, 10^9$ ) se superposent. Le trait plein correspond à une régression par une loi de puissance de ces fonctions de persistance. On obtient un exposant  $\theta = -1$ .

Nous avons représenté les distributions  $\Pi(\log_{10} t, t_w)$  correspondantes aux temps d'attentes  $t_w$  de la figure 4.8 sur la figure 4.11. On voit que lorsque  $t_w$  augmente, les

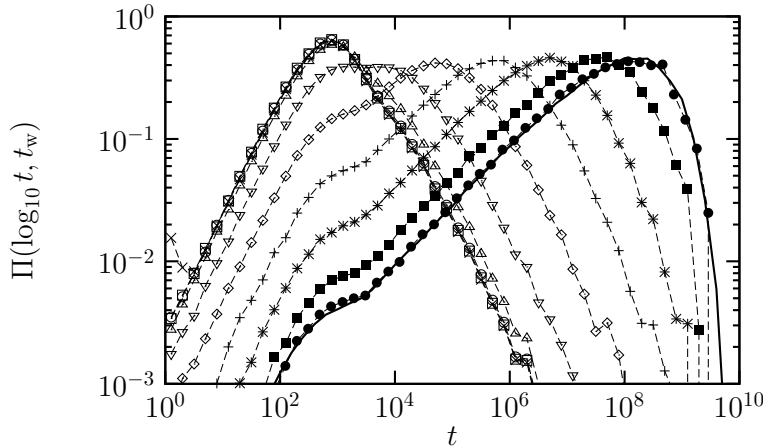


FIG. 4.11 – Distributions du logarithme du temps de persistance de chaque cellule individuelle,  $\Pi(\log_{10} t, t_w)$  pour les mêmes valeurs de  $t_w$  que la figure 4.8. La ligne en trait plein sur représente une mesure à l'équilibre  $t_w \rightarrow \infty$ .

distributions se déplacent vers les grandes valeurs de  $t$  indiquant une nouvelle fois le ralentissement de la dynamique.

Pour les plus petites valeurs de  $t_w$ , les distributions sont mono-modales, indépendantes de  $t_w$  et dominées par des modes rapides avec un pic centré autour de  $c^{-1}$  (voir Éq. 4.47). Au fur et à mesure que  $t_w$  augmente, les distributions deviennent bimodales : l'amplitude des modes rapides décroît alors que celle des modes lents augmente. Cette distribution large de temps de relaxation rend compte de la nature hétérogène de la

dynamique.

Pour les petites valeurs de  $t_w$ , les défauts encore présents en forte concentration (comme dans le cas d'une dynamique à l'équilibre à haute température), la diffusion sur le plateau de l'énergie des défauts décrits dans la sous-section 4.2.1 est à l'origine de ces modes rapides. Au fur et à mesure que  $t$  augmente, la taille caractéristique de l'hétérogénéité dynamique va croître. Les défauts vont devoir ainsi diffuser sur des échelles de longueur plus importantes afin de relaxer le défaut voisin. Le temps nécessaire à la relaxation de chaque spin va alors augmenter expliquant le déplacement des distributions vers la droite. Une autre chose intéressante sur la figure 4.11 est le changement de forme des queues des distributions. En effet, lorsqu'on regarde les distributions pour les faibles valeurs de  $t_w$ , celles-ci possèdent des queues épaisses avec une décroissance algébrique qui explique le type de décroissance observée pour  $P(t, t_w)$ . Au fur et à mesure que  $t_w$  augmente les queues des distributions vont peu à peu changer et converger vers une exponentielle étirée

$$\Pi(\log_{10} t, t_w \rightarrow \infty) \sim \frac{t^{\beta-1}}{\tau^\beta} e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta} \quad (4.51)$$

( $\beta$  est ici l'exposant d'étirement) afin que la relation (4.50) donne l'équation (4.48) quand  $t_w \rightarrow \infty$ .

### Susceptibilité dynamique à quatre points $\chi_4(t, t_w)$

Nous voulons caractériser plus précisément la dynamique hétérogène du système en mesurant les fluctuations de la dynamique. Pour y parvenir, nous allons calculer la susceptibilité à quatre points (voir la section 2.2)  $\chi_4(t, t_w)$  associée à l'observable persistance dans le régime de vieillissement comme cela a déjà été fait pour des systèmes type Lennard-Jones [166]. On rappelle que cette fonction est définie par

$$\chi_4(t, t_w) = \int dr C(r, t, t_w) \quad (4.52)$$

où  $C(r, t, t_w)$  est la fonction de corrélation à 4 points définie par

$$C(r, t, t_w) = \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L [\langle P_i(t, t_w) P_{i+r}(t, t_w) \rangle - P^2(t, t_w)] \quad (4.53)$$

pour l'observable persistance. On trouve alors que, dans le cas de la persistance, la fonction de corrélation  $\chi_4(t, t_w)$  s'écrit simplement

$$\chi_4(t, t_w) = L [\langle p(t, t_w)^2 \rangle - \langle p(t, t_w) \rangle^2] \quad (4.54)$$

où  $p(t, t_w) = L^{-1} \sum_i P_i(t, t_w)$  est la persistance non-moyennée. La figure 4.12 montre la dépendance temporelle des fonctions  $\chi_4(t, t_w)$  pour différentes valeurs de  $t_w$ . Comme on pouvait s'y attendre,  $\chi_4(t, t_w)$  développe un pic dont l'amplitude augmente avec  $t_w$  et dont la position se déplace vers la droite. Le comportement de  $\chi_4(t, t_w)$  est similaire à celui observé dans les simulations atomistiques de liquides surfondus à l'équilibre [28, 166].

On voit en effet sur la figure 4.12 que lorsque  $t_w$  appartient au régime de vieillissement, la croissance de la fonction  $\chi_4(t, t_w)$  n'est pas uniforme mais possède deux

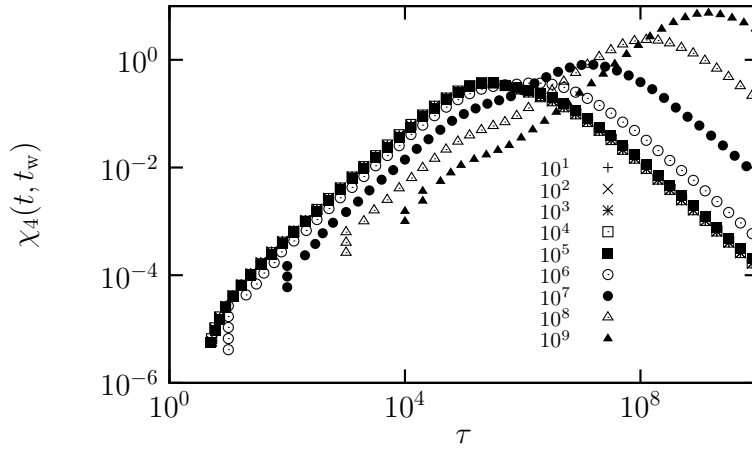


FIG. 4.12 – Susceptibilité quatre-points  $\chi_4(t, t_w)$  en fonction de  $\tau = t - t_w$  pour différents temps d'attentes après une trempe à  $T = 0.08$ .

régimes séparés par un plateau qui ne dépend pas de  $t_w$  et que l'on trouve à  $\tau \approx c^{-1}$ . Cette valeur de  $\tau$  correspond d'ailleurs à la position du pic des fonctions  $\chi_4(t, t_w)$  mesurées sur le plateau de l'énergie ( $t_w < c^{-1}$ ). D'après la sous-section précédente, on sait que cette valeur de  $\tau$  correspond à la position des modes rapides de notre système. En fait, lorsqu'on commence une mesure à  $t_w$ , la fonction  $\chi_4(t, t_w)$  va être sensible, sur des échelles de temps courtes  $\tau \approx c^{-1}$ , uniquement aux fluctuations des modes rapides. Au fur et à mesure que  $t$  va croître, l'amplitude de ces modes rapides va décroître (voir figure 4.11) provoquant une baisse du plateau dans  $\chi_4(t, t_w)$ .

Sur des échelles de temps plus grandes  $\tau > c^{-1}$ , des modes lents vont apparaître.  $\chi_4(t, t_w)$  va alors mesurer les fluctuations de la dynamique entre les modes lents et rapides, c'est-à-dire les fluctuations de la dynamique dues à l'hétérogénéité dynamique. Étant donné que la concentration en défauts décroît de manière algébrique avec un exposant  $1/2$  (voir tableau 4.1), ceci veut dire que la distance moyenne entre les défauts, c'est-à-dire que la taille de l'hétérogénéité dynamique  $\ell$  croît selon  $\ell \sim \sqrt{t_w}$ . On peut donc s'attendre à ce que le pic  $\chi_4^{\max}(t, t_w) \sim \sqrt{t_w}$ . Comme cela a été précisé à la section 2.2, la position du pic de  $\chi_4(t, t_w)$  s'échelonne comme le temps de relaxation  $\tau_\alpha$  ce qui indique que la dynamique est la plus hétérogène au niveau de  $\tau_\alpha$ .

Sur la figure 4.13, nous avons testé ces deux hypothèses d'échelles. On voit que les différentes mesures effectuées dans le régime de vieillissement et mesurant les fluctuations de l'hétérogénéité dynamique se superposent parfaitement.

### Fonctions de corrélations spatiales $C(r, t, t_w)$

Maintenant que nous savons l'instant où la dynamique est la plus hétérogène, on s'intéresse à la structure de notre système en ce temps précis  $t = \tau_\alpha(t_w)$ .

On va ainsi mesurer des fonctions de corrélation spatiales  $C(r, t, t_w)$  (Éq. 4.53) pour l'observable persistance. Nous avons représenté sur la figure 4.14, la fonction  $C(r, t, t_w)$  en fonction de  $r$  pour différentes valeurs de  $t_w$ . On remarque qu'au fur et à mesure que  $t_w$  augmente, les échelles de longueur pour que  $C(r, t, t_w)$  relaxe sont de plus en plus grandes. Cette figure suggère qu'il existe une longueur de corrélation dynamique associée aux corrélations spatiales de la mobilité qui croît durant le régime de vieillisse-

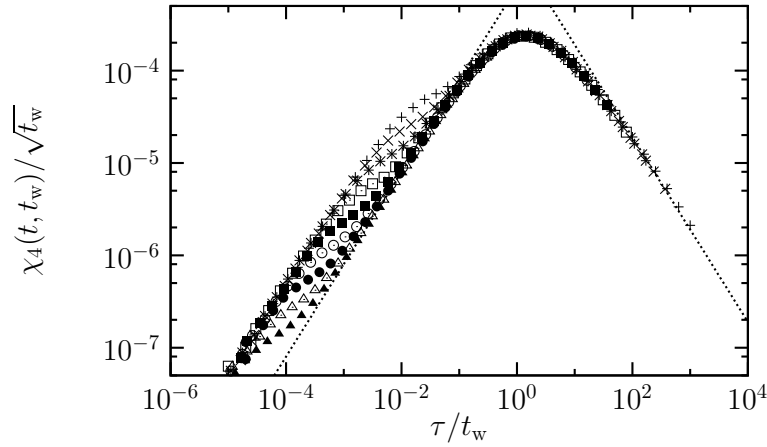


FIG. 4.13 – Susceptibilité quatre-points  $\chi_4(t, t_w)$  rééchantillonnée pour différents temps d'attentes  $t_w = 1e7, 2.2e7, 4.6e7, 1e8, 2.2e8, 4.6e8, 1e9, 2.2e9, 4.6e9$  pour une trempe à  $T = 0.08$ . Les droites en pointillés correspondent à des lois de puissance avec des exposants 1 et  $-1$ .

ment. De plus, on remarque que contrairement à l'équilibre (dernière mesure de la figure 4.14), les corrélations spatiales sont non-monotones et peuvent devenir négatives ; pour chaque mesure  $t_w$ , on voit clairement apparaître une anti-corrélation qui traduit en fait la répulsion effective qui existe entre les différents défauts [167]. Il convient maintenant

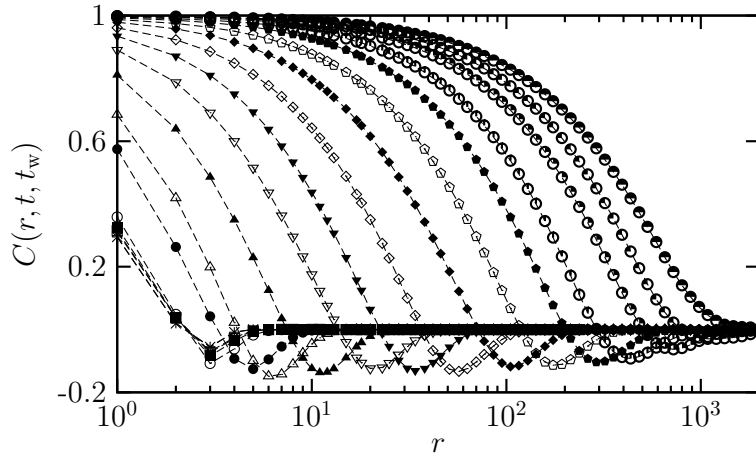


FIG. 4.14 – Fonctions de corrélations spatiales  $C(r, t, t_w)$  en fonction de  $r$  pour  $T = 0.15$  avec  $t_w = 3.2e0, 1e1, 3.2e1, 3.2e2, 1e2, \dots, 3.2e9, 1e10$ . Toutes ces fonctions ont été mesurées pour  $t = \tau_\alpha(t_w)$ .

de comprendre la dépendance en temps  $t_w$  et avec  $c$  de cette longueur de corrélation spatiale. Comme je l'ai dit précédemment, on sait que la longueur typique entre les défauts  $\ell(t_w) \sim \sqrt{t_w}$ . Entre le temps  $t_w$  à partir duquel on commence la mesure et le temps  $t$  correspondant à la mesure de  $C(r, t, t_w)$ , la longueur typique entre les défauts a augmenté d'un facteur  $\sqrt{t_w}$ . On peut donc s'attendre à ce que  $C(r, t, t_w) \sim f(r/\sqrt{t_w})$ . Nous avons testé cette loi d'échelle sur la figure 4.15. On voit sur cette figure que

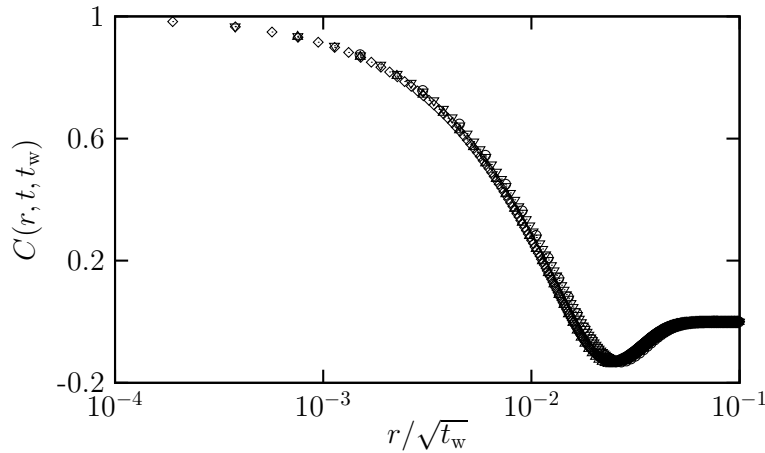


FIG. 4.15 – Fonctions de corrélations spatiales  $C(r, t, t_w)$  en fonction de la variable d'échelle  $r/\sqrt{t_w}$  pour  $T = 0.12$  avec  $t_w = 3.2e5, 1e6, 3.2e6, 1e7$ . Toutes ces fonctions ont été mesurées pour  $t = \tau_\alpha(t_w)$ .

les différentes mesures se superposent en une courbe maîtresse confirmant ainsi la loi d'échelle proposée.

### 4.3.2 Diffusion de particules tests

Dans cette sous-section, nous étudions les propriétés de diffusion du modèle FA pour  $d = 1$ . On ne peut pas suivre directement la dynamique des défauts puisqu'il ne sont pas conservé par la dynamique, on utilise des particules tests dont la dynamique est définie à la section 2.3.

#### Écart quadratique moyen $\langle \Delta^2 r(t, t_w) \rangle$

Une des quantités permettant d'étudier la diffusion d'un système vieillissant est le déplacement quadratique moyen (MSD) défini par la relation

$$\langle \Delta^2 r(t, t_w) \rangle = \langle [r(t) - r(t_w)]^2 \rangle \quad (4.55)$$

où  $r(t)$  est la position de la particule au temps  $t$ . On rappelle que le MSD peut être directement relié à la constante de diffusion  $D$  par l'intermédiaire de la relation

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle \Delta^2 r(t, t_w) \rangle = 2dDt \quad (4.56)$$

où  $d$  est la dimension du système. Dans un système vieillissant, on peut avoir  $\langle \Delta^2 r(t, t_w) \rangle \sim t^\beta$  :

- Si  $\beta = 1$ , on retrouve la dépendance temporelle donnée par l'équation (4.56). Le système est diffusif et de l'équation (4.56), on peut extraire le coefficient de diffusion  $D$  dans la limite des temps grands.
- Si  $\beta < 1$ , le système est dit sous-diffusif.
- Si  $\beta > 1$ , on se trouve en présence d'un système super-diffusif.

Toutefois, le MSD ne prend pas en compte l'existence de la nature hétérogène de la dynamique : dans le système FA, des particules peuvent diffuser alors que d'autres peuvent être piégées et rester immobiles dans une zone sans excitation. Le MSD ne distingue pas ces deux familles et donne seulement une dynamique moyenne des particules. Nous avons représenté sur la figure 4.16 le MSD pour différents temps d'attente pour une température de trempe de  $T = 0.12$ . On s'aperçoit que lorsque  $t_w$  augmente, les courbes se déplacent vers la droite. Ceci est dû au fait que le nombre d'excitations décroît au cours du vieillissement. Ainsi, la probabilité que la particule test rencontre un défaut pour la première fois décroît avec  $t_w$ . Hors le temps moyen nécessaire pour qu'un site  $i$  change d'état est exactement la définition de  $\tau_\alpha$ , le temps de relaxation de la fonction de persistance  $P(t, t_w)$ . Ces observations ne font donc que corroborer celles de la figure 4.8. De plus, on remarque que toutes les mesures, hormis la dernière  $t_w = 6.3e10$  effectuée dans le régime d'équilibre, possèdent trois régimes distincts.

Pour  $\tau < t_w$ , on a  $\langle \Delta^2 r(t, t_w) \rangle \sim t$ , le système est diffusif. Ce comportement à temps court est aussi observé à l'équilibre [108]. Lorsque  $t_w$  augmente, le domaine de validité de ce régime de quasi-équilibre augmente.

Pour  $t_w < \tau < c^{-3}$ , le système est sous-diffusif  $\langle \Delta^2 r(t, t_w) \rangle \sim t^\alpha$ . Ce régime est celui pour lequel la persistance décroît de manière algébrique, suggérant l'existence d'une distribution de temps entre les sauts très large. Il est commun que les formes des distributions à queues épaisses peuvent donner lieu à du sous-vieillissement [168]. Numériquement, nous trouvons  $\alpha \approx 1/2$ .

Dans le dernier régime  $t - t_w > c^{-3}$ , on retrouve la dynamique d'équilibre ainsi que la diffusion fickienne avec une constante de diffusion  $D \sim c^{-2}$  [10].

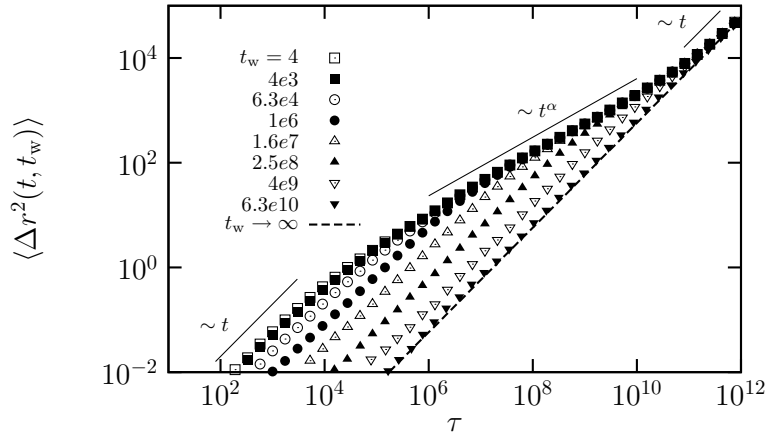


FIG. 4.16 – Écart quadratique moyen  $\langle \Delta^2 r(t, t_w) \rangle$  en fonction de  $t - t_w$  pour différents temps d'attentes  $t_w$  dans le modèle FA à  $T = 0.12$ . Pour cette température, on trouve  $\alpha = 0.56$ .

### Facteur de structure dynamique $F_s(q, t, t_w)$

Afin de mieux comprendre les échelles de longueur mises en jeux lors du processus de diffusion, on étudie la partie incohérente du facteur de structure dynamique

$$F_s(q, t, t_w) = \langle e^{-\vec{q}i[\vec{r}(t) - \vec{r}(t_w)]} \rangle. \quad (4.57)$$



Cette fonction  $F_s(q, t, t_w)$  peut-être vue comme une fonction de corrélation mesurant le temps moyen  $\tau(q, T, t_w)$  nécessaire pour qu'une particule test ait parcouru une distance  $L = 2\pi/q$ . Ainsi lorsque  $q$  va diminuer, on va regarder la dynamique des particules sur des échelles de longueur de plus en plus grande. Le temps de relaxation  $\tau(q, T, t_w)$  de  $F_s(q, t, t_w)$  va alors augmenter. On peut utiliser pour  $\tau(q, T, t_w)$  une définition similaire à celle de  $\tau_\alpha$ . Les conditions aux limites périodiques imposent que  $q = 2\pi n/L$  avec  $n \in \mathbb{N} = 1, 2, \dots, L/2$ .

Nous avons représenté sur la figure 4.17,  $\tau(q, T, t_w)$  en fonction de  $q$  pour différentes valeurs de  $t_w$ .

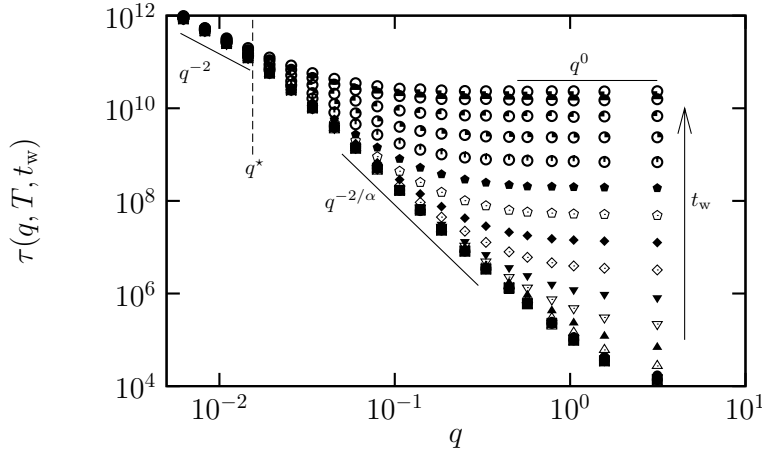


FIG. 4.17 – Temps de relaxation caractéristiques  $\tau(q, T, t_w)$  des fonctions  $F_s(q, T, t_w)$  en fonction de  $q$  pour différentes valeurs de  $t_w = 1, 4, 16, 63, 251, 1e3, 4e3, 1.6e4, 6.3e4, 2.51e5, 1e6, 4e6, 1.6e7, 6.3e7, 2.51e8, 1e9, 4e9, 1.6e10, 6.3e10, 2.51e11$  après une trempe à  $T = 0.12$ .

Dans le régime de vieillissement, on peut distinguer trois régimes différents de  $\tau(q, T, t_w)$

En partant des grandes valeurs de  $q$  vers les plus faibles, un premier régime ( $q > t_w^{-\alpha/2}$ ) se distingue où  $\tau(\pi, T, t_w)$  est quasiment constant. En fait, le cas  $q = \pi$  correspond au temps nécessaire à une particule pour faire le premier saut. Une nouvelle fois, ce temps correspond au temps de persistance  $t_p$  et par conséquent  $\tau(\pi, T, t_w) \approx \tau_\alpha(T, t_w)$ . Une particule peut effectuer un saut lorsqu'un défaut occupe le même site qu'elle. Lorsque la particule a effectué un saut, elle se trouve tout près d'un défaut, qui peut donc lui faire faire plusieurs sauts dans un temps très court. La particule parcourt donc rapidement une distance de l'ordre de  $t_w^{\alpha/2}$ .

Pour un régime intermédiaire  $q < t_w^{-\alpha/2}$ , la sous diffusion se manifeste par la loi de dispersion  $\tau(q) \sim q^{-2/\alpha}$ .

Pour  $q < q^*$ , on retrouve le comportement d'équilibre à petit  $q$ ,  $\tau(q) \sim q^{-2}$ , valable pour  $q < q^*(T)$  [108].

### Fonctions de van Hove $G_s(r, t, t_w)$

Maintenant que nous avons défini les échelles de longueur et de temps sur lesquelles se passent les différents régimes, il nous reste à déterminer la probabilité qu'une parti-

cule ait parcouru une distance  $r$  pendant un temps  $\tau$  sachant que la mesure a commencé à  $t_w$ . Cette probabilité s'appelle fonction de van Hove  $G_s(r, t, t_w)$ .

Le régime sous-diffusif suggère la forme d'échelle suivante pour  $G_s$

$$G_s(r, t, t_w) = \frac{1}{t_w^{\alpha/2}} f\left(\frac{r}{t_w^{\alpha/2}}\right) \quad (4.58)$$

que l'on teste sur la figure 4.18. De plus, nous avons trouvé que dans le régime de

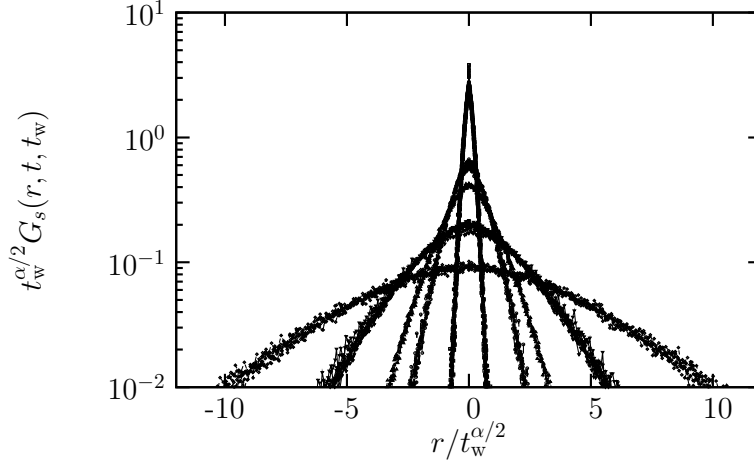


FIG. 4.18 – Fonctions de van Hove  $G_s(r, t, t_w)$  mesurées dans le régime de vieillissement après une trempe à  $T = 0.15$  et rééchelonnées par le facteur  $t_w^{\alpha/2}$  où les valeurs de  $t_w$  sont les mêmes que celles de la fugure précédente. Les courbes se superposent pour des valeurs de  $\gamma = t/t_w$  constant. Du centre vers l'extérieur, on a  $\gamma = 10^2, 10^3, 10^4, 10^5, 10^6$ .

vieillissement, les distributions de temps de relaxation obéissent à une loi de vieillissement simple en  $t/t_w$ . On peut donc s'attendre à ce que les propriétés de diffusion obéissent à la même loi ce qui suggère :

$$G_s(r, t, t_w) = \frac{1}{t_w^{\alpha/2}} f\left(\frac{r}{t_w^{\alpha/2}}, \frac{t}{t_w}\right) \quad (4.59)$$

À l'équilibre, les propriétés de diffusion du modèle FA ont été modélisées par le modèle Continuous Time Random Walk [108]. Il serait intéressant de généraliser cette approche en utilisant le formalisme du Aging Continuous Time Random Walk [168]. Notons déjà que les prédictions du ACTRW sont en bon accord avec l'équation 4.59 ci-dessus.

Barkai et *al.* ont prédit que dans leur modèle (ACTRW) [168], le MSD est égal à

$$\langle \Delta^2 r(t, t_w) \rangle_{ACTRW} = \frac{A}{\Gamma(1 + \alpha)} [t^\alpha - t_w^\alpha] \quad (4.60)$$

où  $A$  est une constante et  $\Gamma(x)$  est la fonction gamma. Nous avons testé cette relation sur la figure 4.19. On voit que l'on a un parfait accord entre nos simulations numériques et la prédiction de l'équation (4.60) pour les valeurs de  $t_w$  pris dans le régime de vieillissement, ce qui semble confirmer l'utilité du ACTRW pour décrire le FA dans son régime de vieillissement.

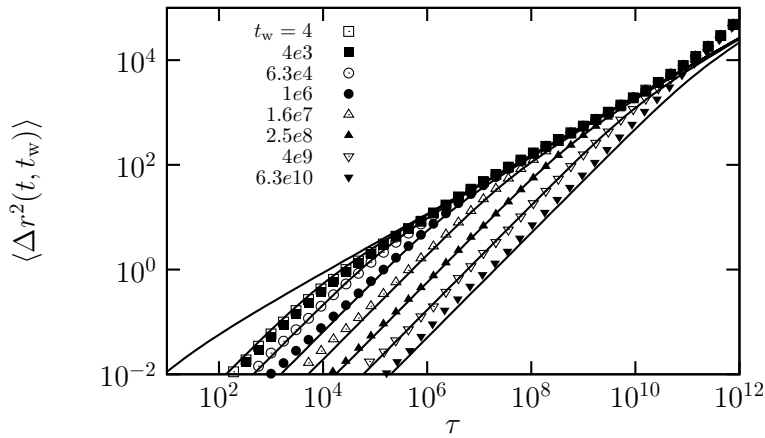


FIG. 4.19 – Symboles : Écart quadratique moyen  $\langle \Delta^2 r(t, t_w) \rangle$  dans le cas d’une trempe à  $T = 0.15$  dans le modèle FA pour différentes valeurs de  $t_w$ . Traits pleins : représentation graphique de l’équation (4.60). On a pris ici  $A = 4.5e^{-2}$ .

## 4.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la dynamique microscopique de vieillissement du modèle du modèle FA et du modèle East. Nous avons déterminé les distributions de taille de domaines de manière analytique de ces deux modèles. Les prédictions obtenues ont été confirmées par des simulations numériques. De ces distributions, il nous a été facile d’obtenir la dépendance temporelle de la concentration en défauts de ces modèles.

On a pu montrer que l’énergie du modèle FA possède quatre régimes distincts dont un régime de vieillissement particulièrement intéressant pour la suite de notre étude. Les échelles de temps de chacun de ces régimes ont été définies. Nous avons voulu étudier les propriétés dynamiques et de diffusion de certaines observables dans le régime de vieillissement du modèle FA. Nous avons ainsi pu montrer que le modèle FA présentait des caractéristiques identiques à une dynamique vitreuse : ralentissement de la dynamique avec l’âge du système, fluctuations de la dynamique dues à la nature hétérogène de celle-ci, croissance de la taille de l’hétérogénéité avec l’âge du système. De plus, contrairement à l’équilibre, le modèle FA présente un régime de sous-diffusion dont nous avons caractérisé les échelles de longueur et de temps et nous avons montré que de fortes analogies existaient avec un modèle de marcheur aléatoire en temps continu subissant les effets du vieillissement.

Pour le modèle East, nous avons montré que l’énergie, à basse température, relaxait en différents paliers dont les échelles de temps ont été définies. Nous avons défini deux régimes particulièrement intéressants puisqu’il est facile dans ces régimes de faire des prédictions théoriques : le régime de croissance de domaines irréversibles correspondant aux premiers paliers de la dynamique et le régime « paste-all » où l’énergie décroît de manière algébrique.

Enfin nous avons présenté les différents algorithmes Monte-Carlo que nous avons utilisées dans cette thèse afin de simuler le modèle FA et le modèle East ainsi que les problèmes pouvant apparaître pendant ces simulations.

Il nous reste maintenant à mesurer la violation du FDT dans ces deux modèles. Nous pourrions ainsi, à partir des distributions de domaines, faire des prédictions théo-

riques des fonctions de corrélation  $C(t, t_w)$  et de réponses  $R(t, t_w)$ . Les processus microscopiques, les échelles de longueurs et de temps étant définies de manière précise, ils nous permettront de faciliter l'interprétation de nos résultats ainsi que d'identifier les différentes contributions à la violation du FDT ainsi qu'au régime de quasi-équilibre.



# CHAPITRE 5

## Violation du FDT dans les KCM's

---

### Sommaire

---

<b>5.1</b>	<b>Calcul numérique de la fonction de réponse linéaire</b>	<b>70</b>
5.1.1	Méthode sans champ	70
5.1.2	Calcul de la fonction de réponse à l'énergie	73
<b>5.2</b>	<b>Modèle FA</b>	<b>74</b>
5.2.1	Observables locales	74
5.2.2	Observables globales	77
5.2.3	Observables dans l'espace de Fourier	80
5.2.4	Cas des dimensions supérieures	83
<b>5.3</b>	<b>Modèle East</b>	<b>86</b>
5.3.1	Observables locales	86
5.3.2	Observables globales	94
5.3.3	Observables non-locales	101
5.3.4	Cas des dimensions supérieures	108
<b>5.4</b>	<b>Conclusion</b>	<b>108</b>

---

## Motivations

Maintenant que nous avons caractérisé les propriétés dynamiques hors-équilibre de nos modèles, nous pouvons nous intéresser à la violation du FDT dans ces modèles à contraintes cinétiques.

Des tentatives de mesure du FDR des modèles FA et East existent [21, 44] mais celles-ci ont toutes conduits à des résultats erronés ou incomplets (voir section 2.1). Il convient, en effet, de faire de manière rigoureuse, les représentations graphiques de la violation du FDT afin de pouvoir mesurer la valeur réelle du FDR (voir section 2.1). Hormis le fait que de nouvelles techniques numériques permettant notamment de calculer directement la réponse linéaire, aucune de ces études n'a tenté de faire un lien entre la violation du FDT et la dynamique activée de ces modèles.

La première partie de ce chapitre sera consacrée à la présentation des nouvelles méthodes numériques permettant d'accéder à la réponse linéaire sur les différentes échelles de longueur de notre système. La deuxième et la troisième partie seront consacrées respectivement à la mesure de la violation du FDT dans le modèle FA et le modèle East. Pour chacun de ces modèles, notre étude distinguera les observables locales et les observables globales, ainsi que celles correspondant aux les échelles de longueur intermédiaires. Nous aurons ainsi accès à la mesure du FDR quelle que soit l'échelle de longueur considérée. Un calcul basé sur la théorie des champs nous donnera accès au FDR pour des dimensions  $d > 1$  pour le modèle FA et nous verrons par une étude numérique que pour le modèle East, les résultats obtenus en  $d = 1$  sont valables pour des dimensions supérieures.

La plupart des résultats obtenus par des simulations numériques sont validés par des comparaisons avec des résultats théoriques correspondant aux résolutions exactes en  $d = 1$  effectuées par Peter Mayer et Peter Sollich ou par des calculs en théorie des champs réalisés par J. P. Garrahan pour les dimensions supérieures.

## 5.1 Calcul numérique de la fonction de réponse linéaire

Nous allons dans cette partie expliquer les méthodes que nous avons utilisées afin de mesurer la réponse linéaire dans nos simulations.

### 5.1.1 Méthode sans champ

#### Description de la méthode

Pour un système à l'équilibre, mesurer la fonction de réponse linéaire  $R(t, t_w)$  est équivalent à mesurer la fonction de corrélation conjuguée à deux temps  $C(t, t_w)$  en vertu du FDT (voir section 2.1). Lorsque le FDT n'est pas satisfait, on est obligé d'obtenir de manière indépendante la fonction de corrélation et la fonction de réponse conjuguée. Si mesurer la fonction de corrélation par des simulations numériques ne pose aucune difficulté, l'obtention de la fonction de réponse peut être difficile. On rappelle que la fonction d'autocorrélation de l'observable  $\phi(t)$  connexe  $C(t, t_w)$  est définie par

$$C(t, t_w) = \langle \phi(t)\phi(t_w) \rangle - \langle \phi(t) \rangle \langle \phi(t_w) \rangle \quad (5.1)$$

et la fonction de réponse intégrée conjuguée  $\chi(t, t_w)$  est

$$\chi(t, t_w) = \int_{t_w}^t dt'' \left. \frac{\partial \langle \phi(t) \rangle}{\partial h(t'')} \right|_{h \rightarrow 0}. \quad (5.2)$$

où  $h$  est un champ impulsional externe d'amplitude constante appliqué au temps  $t_w$ , conjugué à l'observable  $\phi(t)$  et introduit de manière à ce que l'Hamiltonien contienne un terme additionnel  $\delta\mathcal{H} = -h\phi$  pour  $t > t_w$ . Une des méthodes possibles pour mesurer cette susceptibilité est d'appliquer réellement un champ au système. Toutefois cette méthode possède de nombreux désavantages. Elle introduit un nouveau paramètre, l'amplitude du champ  $h$ , qu'il faut choisir de manière adaptée afin de ne pas sortir du cadre de la réponse linéaire. En effet, si on choisit une valeur de  $h$  trop importante, on peut induire des effets non-linéaires indésirables. D'un autre côté, si on choisit une valeur de  $h$  trop faible, la mesure de  $\chi(t, t_w)$  deviendra impossible car trop bruitée. De plus, ce type de technique impose que la moyenne dans (5.2) est réalisée sur des trajectoires perturbées. Ainsi, ce type de susceptibilité peut seulement être mesurée pour un seul temps  $t_w$  contrairement aux fonctions de corrélation qui peuvent être mesurées et moyennées sur une seule trajectoire non-perturbée.

Une façon de contourner ce problème est d'effectuer la dérivée de l'équation (5.2) avant de prendre la moyenne comme lors de la démonstration du FDT. Toutefois, pour démontrer le FDT, on doit supposer l'équilibre thermique, ce qui n'est pas le cas pour nos systèmes.

Pour contourner ce problème, de nouvelles méthodes numériques ont été développées [46, 47, 48, 28] que l'on appelle « méthode sans champ » car elles proposent de calculer la fonction de réponse sur des trajectoires non-perturbées. En reprenant les notations utilisées dans 4.1.1, on rappelle que dans le cas d'une simulation Monte-Carlo simple, la probabilité de transition d'une configuration  $\mathbf{n}$  à l'instant  $t$ , notée  $\mathbf{n}_t$ , vers une configuration  $\mathbf{n}_{t+1}$  s'écrit

$$\mathcal{W}(\mathbf{n}_t \rightarrow \mathbf{n}_{t+1}) = \delta_{\mathbf{n}_{t+1}, \mathbf{n}'_t} W(\mathbf{n}_t \rightarrow \mathbf{n}'_t) + \delta_{\mathbf{n}_{t+1}, \mathbf{n}_t} (1 - W(\mathbf{n}_t \rightarrow \mathbf{n}'_t)) \quad (5.3)$$

où  $W(\mathbf{n}_t \rightarrow \mathbf{n}'_t)$  et  $W(\mathbf{n}_t \rightarrow \mathbf{n}'_t)$  sont les taux d'acceptations vérifiant la condition de balance détaillée (Éq. 4.8) et  $\mathbf{n}'_t$  est la configuration d'essai que le système atteindra si la transition est acceptée. Calculer une moyenne se résume à échantillonner un grand nombre de trajectoires  $\mathcal{N}$  et ainsi obtenir

$$C(t, t_w) = \langle \phi(t) \phi(t_w) \rangle_0 = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} \phi_k(t) \phi_k(t_w) P_k(t \rightarrow t_w) \quad (5.4)$$

où  $\phi_k(t)$  est la valeur de l'observable  $\phi$  au temps  $t$  pour la trajectoire  $k$ , et  $P_k(t \rightarrow t_w)$  est la probabilité de la trajectoire  $k$  entre les temps  $t_w$  et  $t$  en commençant de la configuration  $\mathbf{n}_{t_w}$  :

$$P_k(t_w \rightarrow t) = \prod_{t'=t_w}^{t-1} \mathcal{W}(\mathbf{n}_{t'}^k \rightarrow \mathbf{n}_{t'+1}^k) \quad (5.5)$$

où  $\mathbf{n}_{t_w}^k$  est la configuration visitée au temps  $t_w$  dans la trajectoire  $k$ . La susceptibilité (5.2) s'écrit alors

$$\chi(t, t_w) = \frac{\partial \langle \phi(t) \rangle}{\partial h} = \frac{\partial}{\partial h} \left( \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_k \phi_k(t) P_k(t \rightarrow t_w) \right). \quad (5.6)$$



Le fait d'appliquer un champ infinitésimal modifie les taux de transition, donc seul le terme  $P_k(t_w \rightarrow t)$  dépend de  $h$ . On trouve que

$$\frac{\partial}{\partial h} P_k(t_w \rightarrow t) = P_k(t_w \rightarrow t) \sum_{t'=t_w}^{t-1} \frac{\partial_h \mathcal{W}(\mathbf{n}_{t'} \rightarrow \mathbf{n}_{t'+1})}{\mathcal{W}(\mathbf{n}_{t'} \rightarrow \mathbf{n}_{t'+1})} \quad (5.7)$$

et  $\chi(t, t_w)$  peut être réécrite comme une moyenne non-perturbée

$$\chi(t, t_w) = \langle \phi(t) R(t_w \rightarrow t) \rangle_0, \quad (5.8)$$

(attention ici le facteur  $T$  n'est pas inclus dans  $\chi(t, t_w)$ ) où

$$R(t_w \rightarrow t) \equiv \sum_{t'} \frac{\partial}{\partial h} \ln(\mathcal{W}(\mathbf{n}_{t'}^k \rightarrow \mathbf{n}_{t'+1}^k)). \quad (5.9)$$

Grâce à la relation (5.8), mesurer la susceptibilité revient à mesurer la corrélation  $\langle \phi(t) R(t_w \rightarrow t) \rangle_0$  en champ nul, ce qui est facilement implémenté dans les simulations numériques.

### Application de la méthode sans-champ aux KCM's

**Monte-Carlo simple** On peut appliquer facilement cette méthode pour le calcul de la susceptibilité  $\chi(t, t_w)$  dans les KCM's. On se place dans le cadre d'une simulation Monte-Carlo simple avec une dynamique de Métropolis. Cette dynamique n'affectant qu'un spin entre deux configurations successives, elles ne pourront être différentes que par le spin  $n_i$  qu'on a tenté de retourner. On peut ainsi réécrire, dans ce cas, la probabilité de transition comme

$$\mathcal{W}(\mathbf{n}_t \rightarrow \mathbf{n}_{t+1}) = \mathcal{F}[n_i(t)] \{ \delta_{n_i(t+1), 1-n_i(t)} W(n_i(t) \rightarrow 1-n_i(t)) + \quad (5.10)$$

$$\delta_{n_i(t+1), n_i(t)} [1 - W(n_i(t) \rightarrow 1-n_i(t))] \}. \quad (5.11)$$

La fonction  $\mathcal{F}[n_i(t)]$  permet de tenir compte des contraintes cinétiques et vaut 1 si le spin  $n_i(t)$  est facilité et 0 dans le cas contraire.  $W(n_i(t) \rightarrow 1-n_i(t))$  est le taux d'acceptation de Métropolis (Éq. 4.10). Si maintenant on applique un champ aléatoire sur le spin  $n_i$  d'amplitude  $h$  constante, on modifie le taux de Métropolis. On a alors, selon les différents cas possibles :

$$\begin{aligned} W(1 \rightarrow 0) &= 1 \\ W(0 \rightarrow 1) &= e^{-\beta(1-h)} \end{aligned} \quad (5.12)$$

Il suffit ensuite de calculer  $\gamma(\mathbf{n}_{t'}^k \rightarrow \mathbf{n}_{t'+1}^k) \equiv \partial_h \ln(\mathcal{W}(\mathbf{n}_{t'}^k \rightarrow \mathbf{n}_{t'+1}^k))$ , la dérivée par rapport à  $h$  de ces termes pour pouvoir obtenir  $R(t, t')$  (Éq. 5.9). On obtient facilement, pour  $h \rightarrow 0$  que

$$\gamma(1 \rightarrow 0) = 0 \quad (5.13)$$

$$\gamma(0 \rightarrow 1) = \beta \quad (5.14)$$

$$\gamma(0 \rightarrow 0) = -\frac{\beta e^{-\beta}}{1 - e^{-\beta}}. \quad (5.15)$$

On remarque que la transitions  $\gamma(1 \rightarrow 0) = 0$ . Ceci est dû à la règle de Métropolis qui fait que toutes les transitions qui abaissent l'énergie sont acceptées : l'application d'un champ n'a alors aucune incidence sur cette transition qui par conséquent ne contribue pas à la fonction de réponse  $\chi(t, t_w)$ .

Il suffit donc pendant la simulation Monte-Carlo d'identifier chaque transition  $n_i(t) \rightarrow n_i(t+1)$  est d'incrémenter  $R(t \rightarrow t_w)$  avec la valeur de  $\gamma[n_i(t) \rightarrow n_i(t+1)]$  correspondante afin d'obtenir la valeur de  $\chi(t, t_w)$  conformément à l'équation (5.9).

**Monte-Carlo en temps continu** La difficulté majeure d'implémenter la méthode sans-champ dans un algorithme de Monte-Carlo en temps continu (voir la sous-section 4.1.2) est que pour cet algorithme toutes les transitions sont acceptées. Or, on a vu au paragraphe précédent que les contributions à  $R(t_w \rightarrow t)$  proviennent des transitions acceptées mais aussi des transitions refusées. Il faut donc trouver une méthode afin d'évaluer à chaque itération, le nombre de transitions que l'on aurait rejeté avec une méthode Monte-Carlo simple. De plus, il faut prendre en compte les fluctuations du pas de temps  $\Delta t$  (Éq. 4.13) entre chaque itération.

Il faut donc tenir compte de ces transitions « virtuellement » refusées dans le calcul de la fonction de réponse.

En utilisant les notations du paragraphe précédent, cela revient à utiliser l'algorithme suivant :

- On choisit un spin  $n_i(t)$  au hasard parmi les  $\mathcal{N}_{0 \rightarrow 1}(t) + \mathcal{N}_{1 \rightarrow 0}(t)$  spins facilités de notre système à l'instant  $t$ .
- On retourne ce spin :  $n_i(t + \Delta t) = 1 - n_i(t)$ .
- On met à jour les deux nombres  $\mathcal{N}_{0 \rightarrow 1}(t)$  et  $\mathcal{N}_{1 \rightarrow 0}(t)$ .
- On incrémente l'horloge  $t + \Delta t$ .
- On ajoute la contribution  $\gamma(0 \rightarrow 1)$  à  $R(t_w \rightarrow t)$  si  $n_i(t) = 0$ . Si  $n_i(t) = 1$ , on ne fait rien car  $\gamma(1 \rightarrow 0) = 0$ .
- On ajoute  $\gamma(0 \rightarrow 0) \mathcal{N}_{0 \rightarrow 1}(t + \Delta t)$  à  $R(t_w \rightarrow t)$  afin de tenir compte des retournements refusés « virtuellement ».

Il suffit ensuite d'évaluer  $\chi(t, t_w)$  à l'aide de la relation (5.9).

### 5.1.2 Calcul de la fonction de réponse à l'énergie

La méthode numérique décrite ci-dessus possède un inconvénient. Elle devient inefficace pour le calcul de la réponse linéaire pour des perturbations sur de grandes échelles de longueur : la statistique devient très bruitée tout particulièrement pour les quantités non-locales que nous voulons étudier ici. Néanmoins, la réponse linéaire des KCM's à l'énergie/température possède certaines propriétés que l'on peut exploiter afin de définir une nouvelle méthode sans champ propre aux KCM's et plus efficace. On a, pour tout KCM et quelle que soit la dimension [163], la relation pour la réponse intégrée

$$\chi_E(t, t_w) = \frac{1}{2} [(1 - 2c) \tau \partial_t n(t) + C_E(t, t) - C_E(t, t_w) + C_Y(t, t) - C_Y(t, t_w)]. \quad (5.16)$$

Ici  $C_Y(t, t_w) = (1/N)(\langle E(t)Y(t_w) \rangle - \langle E(t) \rangle \langle Y(t_w) \rangle)$  est la corrélation normalisée connexe entre l'énergie et une variable aléatoire

$$Y(t) = \int_0^t dt' U(t') \quad \text{avec} \quad U = \sum_{i=1}^N \mathcal{F}_i(\mathbf{n})(n_i - c). \quad (5.17)$$

où  $\mathcal{F}_i(\mathbf{n})$  vaut un si le spin  $i$  est facilité et 0 dans le cas contraire. Dans les simulations Monte-Carlo, l'intégrand dans l'équation (5.17) est constant entre les différents retournements de spins et par conséquent le calcul de  $Y(t)$  se réduit à une somme  $Y(t) = \sum_{t_i \leq t} (t_i - t_{i-1})U(t_i)$  avec  $t_i$  la séquence des évènements mis à jour. L'équation (5.17) peut facilement être implémentée dans les simulations spécialement dans les codes gardant des traces des sites mobiles  $i$  avec  $\mathcal{F}_i(\mathbf{n}) \neq 0$ . En sauvegardant les histoires de l'énergie  $E(t)$  ainsi que celles de  $Y(t)$ , on peut déterminer très facilement la valeur de  $\chi_E(t, t_w)$  à l'aide de l'équation (5.16). Ce qui est intéressant avec cette méthode est que l'on peut obtenir les valeurs de  $\chi_E(t, t_w)$  pour n'importe quelle combinaison de  $t$  et  $t_w$  en moyennant sur différentes histoires. Ceci est très important pour réaliser des représentations graphiques correctes du FDT avec  $t$  fixé et paramétrées par  $t_w$ . Sans cette méthode, il serait très difficile, voire impossible de réaliser les figures des sections représentant le FDT pour les variables globales.

## 5.2 Modèle FA

Dans cette section, on se propose de réaliser les représentations graphiques du FDT dans le cas du modèle FA et ceci sur toutes les échelles de longueur du système. Nous avons vu dans la section précédente que le calcul de la susceptibilité pour les observables locales et globales était faisable à l'aide de simulations Monte-Carlo. L'obtention des fonctions de corrélation étant triviale, il est donc aisé d'obtenir une représentation graphique du FDT dans les deux cas extrêmes. De plus, en utilisant des observables de Fourier (dépendantes d'un vecteur d'onde  $q$ ), nous allons pouvoir accéder aux échelles de longueurs intermédiaires et ainsi interpoler entre les deux cas limites. Nous pourrons par la même occasion comparer nos résultats aux prédictions théoriques décrites dans le chapitre précédent ainsi que dans [152, 163] ainsi qu'aux résultats du groupe de renormalisation valables pour des dimensions  $d > d_c = 2$ .

### 5.2.1 Observables locales

La violation du FDT associée aux observables locales  $n_i$  a donné lieu à plusieurs études [21, 169, 170] qui ont, pour des raisons différentes, conduites à des résultats erronés ou incomplets (voir l'introduction de ce chapitre). De plus, nous allons voir que l'observable locale n'est pas adaptée à la mesure de la violation du FDT. Nous voulons ici obtenir les lois d'échelles des fonctions de corrélation  $C_0(t, t_w)$  et de réponse  $R_0(t, t_w)$  définie par les relations :

$$C_0(t, t_w) = \langle n_i(t)n_i(t_w) \rangle - \langle n_i(t) \rangle \langle n_i(t_w) \rangle \quad (5.18)$$

$$R_0(t, t_w) = \frac{\partial \langle n_i(t) \rangle}{\partial h_i(t_w)}. \quad (5.19)$$

Ces prédictions se déduisent des analyses effectuées sur les quantités analogues non-locales [152]

$$C_r(t, t_w) = \langle n_{i+r}(t)n_i(t_w) \rangle - n(t)n(t_w), \quad (5.20)$$

$$R_r(t, t_w) = T \left. \frac{\delta \langle n_{i+r}(t) \rangle}{\delta h_i(t_w)} \right|_{h_i=0}, \quad (5.21)$$

en prenant  $r = 0$ . Nous avons défini  $n(t) = \langle n_i(t) \rangle$ .

### Représentation graphique de la violation du FDT

Nous avons réalisé sur la figure 5.1, la représentation graphique du FDT pour l'observable locale et paramétrée par  $t_w$  pour différentes valeurs de  $t$ . Cette figure diffère grandement des précédentes tentatives [170, 21] de représenter la violation du FDT dans le modèle FA. On remarque que pour chaque  $t$ , le FDT est violé. Au fur et à mesure que  $t$  croît, le régime de quasi-équilibre augmente  $O(1/\sqrt{t})$  et la violation du FDT se contracte vers les points  $t_w \rightarrow 0$ . L'encart de cette figure montre un agrandissement de la violation du FDT pour la mesure  $t = 10^6$ . On voit clairement que le rapport fluctuation-dissipation devient négatif et une régression linéaire effectuée sur les derniers points de la courbe  $t_w \rightarrow 0$  nous donne une valeur de  $X_0^\infty \approx -3.3$ .

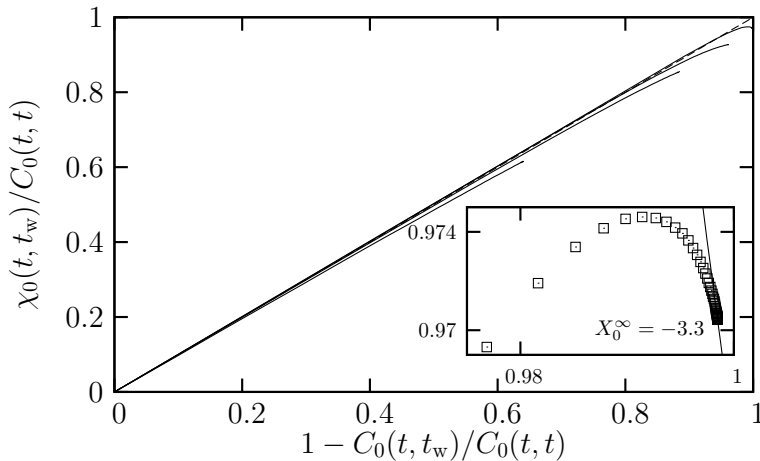


FIG. 5.1 – Représentation du FDT pour les observables locales normalisées pour le modèle FA en  $d = 1$  à une température de  $T = 0.1$  et pour des temps  $t = 2 \times 10^4$ ,  $5 \times 10^4$ ,  $10^5$ , and  $10^6$  de bas en haut. La ligne en pointillés diagonale représente le FDT. Encart : partie finale de la mesure  $t = 10^6$  agrandie afin de voir la réponse non-monotone et le FDR asymptotique,  $X_0^\infty = -3.307$  (ligne en trait plein) [171].

### Prédiction théorique de la violation du FDT

**Fonctions de corrélation**  $C_0(t, t_w)$  Dans le régime de quasi-équilibre des petits  $\tau = t - t_w \geq 0$  et des grands temps d'attentes  $t_w \gg 1$ , l'autocorrélation s'échelonne comme [152]

$$C_0(t, t_w) \sim \frac{1}{\sqrt{\pi t_w}} e^{-\tau} I_0(\tau) \sim n(t_w) p_r(\tau). \quad (5.22)$$

Nous avons identifié ici la concentration en défauts (Éq. 4.26) ainsi que la probabilité de retour d'un marcheur aléatoire [163]  $p_r(\tau) = e^{-\tau} I_0(\tau)$ . Dans le régime de quasi-équilibre, les défauts sont typiquement trop éloignés l'un de l'autre pour se rencontrer et ainsi ils peuvent être traités comme des marcheurs aléatoires indépendants. Ainsi la moyenne  $\langle n_i(t)n_i(t_w) \rangle$  est donnée par la probabilité  $n(t_w)$  d'avoir un défaut au site  $i$  au temps  $t_w$ , multipliée par la probabilité  $p_r(\tau)$  pour ce défaut de revenir et d'occuper le même site au temps  $t$ . Ceci correspond à la contribution dominante à la fonction d'autocorrélation locale  $C_0(t, t_w)$ . La soustraction de la partie connexe  $n(t)n(t_w)$  donne seulement une correction sous-dominante car  $n(t) \ll 1$ . Pour  $t_w \gg 1$  et pour une valeur fixée de  $\tau/t_w$ , on peut obtenir des résultats dans le régime de vieillissement [163, 152]. On obtient pour les deux limites suivantes :

$$\tau \ll t_w : C_0(t, t_w) \approx \frac{1}{\pi \sqrt{2\tau t_w}}, \quad (5.23)$$

$$\tau \gg t_w : C_0(t, t_w) \approx \frac{3\pi - 8 t_w}{3\pi^2 \tau^2}. \quad (5.24)$$

Ces deux équations caractérisent complètement l'autocorrélation pour les défauts  $C_0(t, t_w)$  : initialement  $C_0(t_w, t_w) \sim n(t_w)$  et décroît en suivant l'équation (5.22). Quand  $1 \ll \tau \ll t_w$  ce résultat du régime de quasi-équilibre est en accord avec le développement de l'équation (5.23). Lorsque  $\tau$  continue à augmenter au-delà de  $t_w$ ,  $C_0(t, t_w)$  va progressivement obéir à l'équation (5.24).

**Fonctions de réponse**  $R_0(t, t_w)$  Les lois d'échelle gouvernant la fonction de réponse  $R_0(t, t_w)$  peuvent être évaluées de la même manière. Il est intéressant d'étudier d'abord à la fonction de réponse intégrée  $\chi_0(t, t_w)$ . On peut montrer que dans le régime de quasi-équilibre pour  $\tau \geq 0$  et des valeurs de  $t_w \gg 1$ , on trouve la loi d'échelle suivante [163, 152]

$$\chi_0(t, t_w) \sim n(t_w) [1 - p_r(\tau)], \quad (5.25)$$

où  $\chi_0(t, t_w) = \int_{t_w}^t dt' R_0^{(a)}(t, t')$ .

Dans le régime de vieillissement, à la limite des temps longs, on obtient pour  $t \gg t_w \gg 1$

$$R_0(t, t_w) \sim -\frac{1}{2\pi} \frac{t - t_w}{(t^2 - t_w^2)^{3/2}}. \quad (5.26)$$

On remarque le *signe négatif* de  $R_0(t, t_w)$ . Ce signe provient du fait que la perturbation au site  $i$  augmente le taux de diffusion local [152]. Ceci en soi n'affecte pas la concentration en défauts  $\langle n_i(t) \rangle$  au site  $i$ . Néanmoins, l'accélération de la dynamique locale augmente la probabilité que les défauts voisins coagulent et par conséquent, réduit la concentration locale  $\langle n_i(t) \rangle$ . Par conséquent,  $R_0(t, t_w)$  est négatif, ce qui est une conséquence directe de l'activation de la dynamique.

**Détermination du FDR**  $X_0^\infty$  En se fiant à nos analyse de  $C_0(t, t_w)$  et  $R_0(t, t_w)$  effectuées ci-dessus, on peut maintenant étudier la violation du FDT résultante ainsi que l'utilité de leur représentation graphique. Dans le régime de quasi-équilibre correspondant aux petits  $\tau \geq 0$  et aux grand  $t_w \gg 1$ , nous savons que  $C_0(t, t_w) \sim n(t_w)p_r(\tau)$ , Éq. (5.22) et  $\chi_0(t, t_w) \sim n(t_w)[1 - p_r(\tau)]$ , Éq. (5.25). Cela vérifie le FDT  $\chi_0(t, t_w) \sim$

$C_0(t, t) - C_0(t, t_w)$  à l'ordre dominant  $t_w \gg 1$ . De plus, l'autocorrélation  $C_0(t, t_w)$  décroît comme  $p_r(\tau) = \mathcal{O}(\tau^{-1/2})$  lorsque  $\tau$  augmente et ainsi atteint une fraction  $\mathcal{O}(t_w^{-1/2})$  de sa valeur à temps égaux  $C_0(t_w, t_w)$  sur l'échelle de temps nécessaire pour atteindre le régime de vieillissement quand  $\tau$  et  $t_w$  sont du même ordre de grandeur. La susceptibilité  $\chi_0(t, t_w)$  s'approche de  $n(t)$  par une petite déviation du même ordre de grandeur. Par conséquent, la représentation graphique du FDT pour les observables locales ne montre effectivement que le régime de quasi-équilibre de  $C_0(t, t_w)$  et  $\chi_0(t, t_w)$  avec le régime de vieillissement pratiquement invisible aux temps longs [44, 170, 171]. Ceci rend difficile l'étude de la violation du FDT particulièrement en utilisant la représentation graphique. Étant donné les lois d'échelles trouvées, les observables locales s'avèrent ne pas être adaptées. Néanmoins, en utilisant les différents résultats obtenus précédemment, on peut calculer le FDR  $X_0(t, t_w) = R_0(t, t_w)/\partial_{t_w} C_0(t, t_w)$ . Celui-ci s'échelonne avec la variable  $X_0 \sim X_0(t/t_w)$  dans la limite du régime de vieillissement [171, 152], partant du régime de quasi-équilibre  $X_0 \sim 1$  pour  $\tau \ll t_w$  et atteignant sa valeur asymptotique  $X_0 \sim X_0^\infty$  pour  $\tau \gg t_w$ . Des développements des équations (5.24) et (5.26), on obtient une *valeur négative*

$$X\left(\frac{t}{t_w} \rightarrow \infty\right) = X_0^\infty = -\frac{3\pi}{6\pi - 16} \approx -3.307. \quad (5.27)$$

Cette valeur est en très bon accord avec la mesure effectuée sur les résultats de nos simulations où on trouve  $X_0^\infty \approx -3.3$ .

### 5.2.2 Observables globales

Une vision plus claire de la violation du FDT dans le modèle FA apparaît quand, au lieu de prendre les observables locales comme précédemment, on considère les observables globales comme l'énergie [171, 152, 172, 173]. On introduit les fonctions de corrélation connexes et les fonctions de réponse normalisées

$$C_E(t, t_w) = \frac{1}{N} (\langle E(t)E(t_w) \rangle - \langle E(t) \rangle \langle E(t_w) \rangle), \quad (5.28)$$

$$R_E(t, t_w) = \frac{T}{N} \left. \frac{\delta \langle E(t) \rangle}{\delta h_E(t_w)} \right|_{h_E=0}. \quad (5.29)$$

### Représentation graphique du FDT

La courbe du bas de la figure 5.2 est la représentation graphique de la violation du FDT pour l'énergie. Pour mesurer la réponse  $\chi_E(t, t_w)$ , nous avons utilisé la méthode décrite à la sous-section 5.1.2. On remarque que la courbe est très différente par rapport à celle pour l'observable locale. Le régime de quasi-équilibre est pratiquement invisible et la courbe se résume à une droite pratiquement linéaire avec une pente négative donnant  $X_E^\infty < 0$ . Par l'intermédiaire de la relation  $T_{eff} = T/X_E^\infty$  nous donne donc une température effective négative. Ce signe négatif est comme pour l'observable locale, une conséquence directe de la nature activée de la dynamique.

En effet, en présence de la perturbation tous les taux de diffusion vont augmenter. Il serait alors équivalent de donner au système un temps additionnel  $\delta t$  afin d'évoluer. La réponse à l'énergie est par conséquent  $R_E(t, t_w) \sim [n(t + \delta t) - n(t)]/\delta t \sim \partial_t n(t)$ . L'application du champ  $h_E$  fait décroître les barrières en énergie et ainsi favorise la

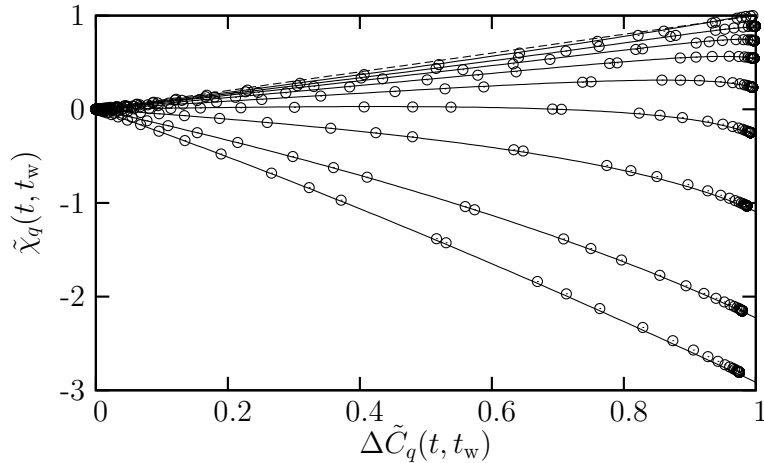


FIG. 5.2 – Représentation du FDT pour les observables dépendantes des modes de Fourier  $n_q$  normalisées dans le modèle FA en  $d = 1$ . Les symboles sont les résultats des simulations pour une température à  $T = 0.08$  pour un système de taille  $L = 700$  et pour une mesure à un temps  $t = 4.87 \times 10^7$  et des vecteurs d'ondes  $q = (2\pi/L)j$  avec  $j = 0, 3, 6, 9, 12, 15, 18, 21$  and  $27$  de bas en haut. Il est à noter que  $t$  est donné ici en unité microscopique plutôt qu'en unité  $1/c$  comme utilisé dans l'analyse. La ligne en traits pointillés représente le FDT à l'équilibre. Les lignes en trait plein représentent la prédiction théorique. La courbe la plus basse correspond à  $q = 0$  et donne la représentation du FDT pour l'énergie comme observable. Cette courbe est légèrement incurvée avec une pente augmentant (en valeur absolue) de  $-(1 + \sqrt{2})$  à l'origine à sa valeur asymptotique  $X_q^\infty$ , Éq. (5.45).

création de défauts, d'où le signe de la relation précédente. Tandis qu'à l'équilibre, le champ augmenterait la densité en défauts, dans le cas d'une croissance de domaine hors-équilibre celui-ci favorise la relaxation du système,  $n(t)$  décroît d'où  $R_E(t, t_w) < 0$  *négalif*.

La mesure du FDR est par conséquent beaucoup plus simple que pour l'observable locale. Une régression linéaire effectuée sur chacune des deux parties de la courbe donne :  $X(t/t_w \rightarrow 1) \approx -2.4$  et  $X(t/t_w \rightarrow \infty) \approx -3.3$ .

### Prédiction théorique de la violation du FDT

**Fonctions de corrélation**  $C_E(t, t_w)$  Le champ  $h_E$  uniforme décale l'énergie à  $E = (1 - h_E) \sum_i n_i$ . En substituant  $E = \sum_i n_i$  dans l'équation (5.28) et en utilisant l'invariance par translation, on s'aperçoit, en fait, que  $C_E(t, t_w) = \sum_r C_r(t, t_w)$  et que de manière similaire  $R_E(t, t_w) = \sum_r R_r(t, t_w)$  d'après l'équation (5.29). Les lois d'échelles de ces fonctions peuvent être donc déduites simplement à partir des résultats sur les quantités non-locales (Éq. 5.20 et 5.21) en les sommant sur  $r$ .

Les calculs pouvant être effectués exactement [152], on peut en déduire les comportements de  $C_E(t, t_w)$  dans les deux limites qui nous intéressent :

$$\tau \ll t_w : C_E(t, t_w) \approx \frac{3 - 2\sqrt{2}}{\sqrt{\pi} t_w}, \quad (5.30)$$

$$\tau \gg t_w : C_E(t, t_w) \approx \frac{3\pi - 8}{3\pi^{3/2}} \frac{t_w}{\tau^{3/2}}. \quad (5.31)$$

Pour  $0 \leq \tau \ll t_w$ , les corrélations de l'énergie atteignent un palier dont la hauteur est donnée par l'équation (5.30) pour  $0 \leq \tau \ll t_w$ . Celui-ci apparaît car les défauts ne se rencontrent pas quand  $\tau \ll t_w$  et par conséquent  $C_E(t, t_w) \approx C_E(t_w, t_w)$ . Lorsque  $\tau$  devient comparable à  $t_w$ , le processus de coagulation peut commencer et ainsi décorrélérer  $E(t)$  de  $E(t_w)$  laissant apparaître le changement de comportement quand on passe de l'équation (5.30) à (5.31).

**Fonctions de réponse**  $R_E(t, t_w)$  Nous allons maintenant nous intéresser aux lois d'échelles gouvernant la fonction de réponse  $R_E(t, t_w)$ . Celles-ci peuvent être déterminées assez simplement [152]. On obtient dans le régime de vieillissement  $t_w \gg 1$  avec  $\tau/t_w$  que

$$R_E(t, t_w) \sim -\frac{1}{2\sqrt{\pi} t^{3/2}} \sim \partial_t n(t), \quad (5.32)$$

Étant donné la normalisation par le facteur  $1/N$ , la mesure  $R_E(t, t_w)$  mesure en fait les changements dans la concentration en défauts  $n(t) = (1/N)\langle E(t) \rangle$  dus à l'application du champ.

**Détermination du FDR**  $X_E^\infty$  A partir des lois d'échelles (5.31) et (5.32), on peut obtenir la représentation graphique du FDT associée à l'énergie (figure 5.2) (courbe du bas) qui est très différente de celle obtenue pour les observables locales. L'énergie est une observable intéressante pour l'étude de la violation du FDT dans le modèle FA d'autant plus que la réponse se mesure facilement dans nos simulations comme



nous l'avons vu à la section 5.1 Des équations (5.31) et (5.32), on obtient la valeur asymptotique du FDR pour l'énergie

$$X_E^\infty = -\frac{3\pi}{6\pi - 16} \approx -3.307 \dots \quad (5.33)$$

tandis que sa valeur à temps égaux vaut

$$X_0(t/t_w \rightarrow 1) = -(1 + \sqrt{2}) = -2.414 \dots \quad (5.34)$$

Ces valeurs sont en très bon accord avec celles mesurées sur les résultats des simulations (voir figure 5.2). Le fait qu'elles soient très proches explique l'aspect quasi-linéaire de la courbe FDT dans la figure 5.2. La valeur  $X_E^\infty$  correspond exactement à la valeur de  $X_0^\infty$  obtenue pour les observables locales. Toutefois  $X_E^\infty$  reste plus facile à mesurer [171, 172] que  $X_0^\infty$ . Nous allons discuter de cela dans les sections suivantes.

### 5.2.3 Observables dans l'espace de Fourier

Les résultats ci-dessus décrivent les deux cas extrêmes en terme de longueur : le cas local s'intéresse à la plus petite unité de longueur dans notre système alors que le cas global prend en compte l'ensemble du système. On s'intéresse maintenant aux longueurs intermédiaires afin de mieux comprendre la physique à la base de la violation du FDT dans le modèle FA 1d. Afin d'y parvenir, on va considérer les modes de Fourier des arrangements des défauts,  $n_q = \sum_j n_j e^{-iqj}$ . Les fonctions de corrélation connexes et de réponse associée à cette nouvelles observables sont

$$C_q(t, t_w) = \frac{1}{N} [\langle n_q(t) n_{-q}(t_w) \rangle - \langle n_q(t) \rangle \langle n_{-q}(t_w) \rangle], \quad (5.35)$$

$$R_q(t, t_w) = \frac{T}{N} \left. \frac{\delta \langle n_q(t) \rangle}{\delta h_{-q}(t_w)} \right|_{h_{-q}=0}. \quad (5.36)$$

On peut ainsi, grâce à ces fonctions, sonder différentes échelles de longueur en jouant sur le vecteur d'onde  $q$ . Le champ  $h_q$  est conjugué à  $n_q$  induisant une perturbation  $\delta E = -h_q n_{-q}$ . On voit clairement que  $C_q(t, t_w)$  est le facteur de structure dynamique et  $R_q(t, t_w)$  la fonction de réponse conjuguée. En utilisant l'invariance par translation spatiale on vérifie facilement que  $C_q(t, t_w) = \sum_r e^{-iqr} C_r(t, t_w)$  est la transformée de Fourier des fonctions de corrélations spatiales (Éq. 5.20) et  $R_q(t, t_w)$  celle de la fonction de réponse impulsionnelle non-locale (Éq. (5.21)).

### Représentation graphique du FDT

La figure 5.2 représentation le FDT dans le cas observables de Fourier pour des valeurs de  $q = 2\pi n/L$  ( $L$  est la taille de la chaîne de spins) avec  $n$  allant de 0 à 27 pour une valeur de  $t = 2e5$  fixe. Le cas  $q = 0$  correspond à l'observable globale et a été traité dans la sous-section précédente.

Contrairement au cas des observables locales  $n_i$ , une limite non-triviale existe tant que l'on garde  $tq^2$  constant quand on augmente  $t$ . On utilise des représentations graphiques normalisées montrant  $\tilde{\chi}_q$  en fonction de  $\Delta \tilde{C}_q = 1 - \tilde{C}_q$  où

$$\tilde{\chi}_q(t, t_w) = \frac{\chi_q(t, t_w)}{C_q(t, t)} \quad \text{and} \quad \tilde{C}_q(t, t_w) = \frac{C_q(t, t_w)}{C_q(t, t)}, \quad (5.37)$$

et paramétrées par  $t_w$  afin que la pente des courbes donnent directement la valeur du FDR  $X_q$  (comme nous l'avons discuté à la section 5.1). L'expression générale donnant  $C_q(t, t_w)$  et  $\chi_q(t, t_w)$  sont données dans [163]. L'évaluation numérique des ces quantités ainsi que les résultats de nos simulations sont présentés sur la figure 5.2.

On note, tout d'abord, que les observables  $n_q$  avec  $\sqrt{t}q \gg 1$  produisent des courbes proches de celle du FDT d'équilibre  $\tilde{\chi}_q = 1 - \tilde{C}_q$  tout comme ce que l'on observait dans le cas des observables locales  $n_i$ . Dans le cas inverse, c'est-à-dire pour les très petites valeurs de  $q$ ,  $\sqrt{t}q \ll 1$ , on trouve essentiellement la même représentation graphique que pour l'énergie ( $q = 0$  dans la figure 5.2). Pour les valeurs de  $q$  intermédiaires, les courbes interpolent entre les deux cas extrêmes. Les vecteurs d'ondes  $q$  définissent une longueur intrinsèque  $\ell = 1/q$ . Par conséquent, l'observable  $n_q$  nous permet de sonder la violation du FDT sur différentes échelles de longueur. Puisque la dynamique de croissance de domaines équilibre les petites échelles de longueur  $\ell \ll \sqrt{t_w}$ , les grandes échelles de longueur  $\ell \gg \sqrt{t_w}$  ne s'équilibrent pas et laissent apparaître une violation du FDT correspondant au cas  $q = 0$ .

Les courbes du FDT dans la figure 5.2 sont inhabituelles pour deux raisons : premièrement, elles sont non-monotones et deuxièmement, elles peuvent donner des réponses intégrées négatives  $\chi_q < 0$ . Il faut noter que le caractère non-monotone des courbes n'est pas dû à une paramétrisation incorrecte avec  $t$  à la place de  $t_w$  [21].

### Prédiction théorique de la violation du FDT

**Fonctions de corrélation**  $C_q(t, t_w)$  La fonction  $C_q(t, t_w)$  peut être déterminée analytiquement. Ainsi, on obtient [163]

$$C_q \approx \frac{1}{\sqrt{\pi t_w}} e^{-\frac{1}{4}\tau q^2} \left[ e^{-\frac{1}{4}\tau q^2} - \sqrt{2} e^{-\frac{1}{2}t_w q^2} + \int_0^\infty du \cos(\sqrt{t_w} q u) u e^{-\frac{1}{4}u^2} \Phi\left(\frac{u}{2}\right) \right], \quad (5.38)$$

dans le régime  $\tau \ll t_w$  et à l'ordre dominant  $\tau/t_w$  avec  $\Phi(z) = (2/\sqrt{\pi}) \int_z^\infty du e^{-u^2}$  la fonction d'erreur complémentaire. Il s'avère que l'équation (5.38), dans la limite  $\tau \rightarrow 0$ , donne l'expression du facteur de structure statique. En menant les calculs à terme, on obtient au final que

$$C_q(t_w, t_w) \sim \frac{1}{\sqrt{\pi t_w}} \left[ 1 - \sqrt{2} e^{-\frac{1}{2}t_w q^2} + \int_0^\infty du \cos(\sqrt{t_w} q u) u e^{-\frac{1}{4}u^2} \Phi\left(\frac{u}{2}\right) \right]. \quad (5.39)$$

Le facteur de structure statique a un minimum local pour  $q = 0$  où il mesure les fluctuations de l'énergie  $C_E(t_w, t_w) = C_{q=0}(t_w, t_w)$ . On trouve la valeur  $C_{q=0}(t_w, t_w) = (3 - 2\sqrt{2})/\sqrt{\pi t_w}$  à partir de l'équation (5.39). Pour  $t_w q^2 \gg 1$ ,  $C_q(t_w, t_w)$  approche rapidement  $n(t_w) = 1/\sqrt{\pi t_w}$ . Ce comportement pour les grandes valeurs de  $q$  provient de la loi d'échelle de  $C_{r=0}(t_w, t_w) = n(t_w) - n(t_w)^2 \sim n(t_w)$ . Le minimum local dans le facteur de structure est dû à une « répulsion effective » des défauts dans la dynamique de diffusion-coagulation. Les défauts qui ont survécu au temps  $t_w$  sont éloignés les uns des autres, *i.e.* à une distance  $\mathcal{O}(\sqrt{t_w})$ . Un effet similaire a été vu à la sous-section 4.3.1 ainsi que dans le régime de vieillissement d'un modèle de plaquettes à deux dimensions [174].

Afin de mieux comprendre les lois d'échelle régissant  $C_q(t, t_w)$  pour  $1 \ll \tau \ll t_w$ , il convient d'étudier plus en détails l'équation (5.38). Le profil de  $C_q(t, t_w)$  est le suivant : sur l'échelle  $t_w q^2 = \mathcal{O}(1)$ , où  $\tau q^2 \ll 1$  puisque  $\tau \ll t_w$ , l'équation (5.38) est encore égale au facteur de structure statique (5.39). Cependant, sur une échelle plus grande en  $q$  où  $\tau q^2 = \mathcal{O}(1)$  et ainsi  $t_w q^2 \gg 1$ , on trouve, à partir de l'équation (5.38)

$$C_q(t, t_w) \approx \frac{1}{\sqrt{\pi t_w}} e^{-\frac{1}{2}\tau q^2}. \quad (5.40)$$

L'échelle de vecteur d'onde  $\tau q^2 = \mathcal{O}(1)$  correspond à une longueur  $\ell(\tau) = \mathcal{O}(\sqrt{\tau})$ . Ici, puisque  $\tau \ll t_w$ , on peut traiter les défauts comme des marcheurs aléatoires indépendants. Les corrélations dans  $C_r(t, t_w)$  sur une longueur d'échelle  $\ell(\tau)$ , sont diffusives et ceci est consistant avec l'équation (5.40). D'un autre côté, sur une longueur d'échelle  $\ell(t_w) = \mathcal{O}(\sqrt{t_w})$ , correspondante à  $t_w q^2 = \mathcal{O}(1)$ , les corrélations spatiales sont encore essentiellement statiques, c'est-à-dire que  $C_q(t, t_w) \approx C_q(t_w, t_w)$ .

On s'intéresse maintenant aux lois d'échelles de  $C_q(t, t_w)$  dans le régime opposé  $\tau \gg t_w$ . Il a été montré que dans ce régime [163], la seule échelle de vecteur d'onde intéressante est  $\tau q^2 = \mathcal{O}(1)$ . On obtient alors que

$$C_q(t, t_w) \approx \frac{3\pi - 8}{3\pi^{3/2}} \frac{t_w}{\tau^{3/2}} e^{-\frac{1}{4}\tau q^2}, \quad (5.41)$$

dans le régime  $\tau \gg t_w$  et à l'ordre dominant  $t_w/\tau$ . Ce résultat contraste avec l'équation (5.40) pour plusieurs raisons. Premièrement, la loi d'échelle de l'amplitude des corrélations  $C_q(t, t_w)$  change de  $\mathcal{O}(t_w^{-1/2})$  dans le régime  $\tau \ll t_w$  à  $\mathcal{O}(t_w/\tau^{3/2})$  quand  $\tau \gg t_w$ . Deuxièmement, la forme de  $C_q(t, t_w)$  sur une échelle de vecteur d'onde  $\tau q^2 = \mathcal{O}(1)$  est toujours gaussienne : néanmoins les exposants des équations (5.40) et (5.41) diffèrent par un facteur 1/2. Troisièmement, le coefficient de l'équation (5.41) n'est pas relié au facteur de structure statique pour  $q = 0$ . Ces différences entre les équations (5.40) et (5.41) viennent du fait que pour  $\tau \gg t_w$ , les effets faisant intervenir plusieurs défauts jouent un rôle prépondérant ; les défauts se rencontrent et coagulent.

**Fonctions de réponse**  $R_q(t, t_w)$  On s'intéresse maintenant aux fonctions de réponse. La loi d'échelle pour les petites valeurs de  $\tau$  est [163]

$$\tau \ll t_w : R_q(t, t_w) \approx \frac{1}{2} t_w q^2 \frac{1}{\sqrt{\pi t_w}^{3/2}} e^{-\frac{1}{2}\tau q^2}, \quad (5.42)$$

$$(5.43)$$

Quant à la loi d'échelle pour les grandes valeurs de  $\tau$ , elle est donnée par [163]

$$\tau \gg t_w : R_q(t, t_w) \approx -\frac{1}{2\sqrt{\pi}\tau^{3/2}} e^{-\frac{1}{4}\tau q^2}. \quad (5.44)$$

**Détermination du FDR**  $X_q^\infty$  Dans le régime  $\tau \ll t_w$ , on peut vérifier, à partir des équations (5.40) et (5.42) que  $X_q \sim R_q(t, t_w)/\partial_{t_w} C_q(t, t_w) \sim 1$ . Le FDT d'équilibre est vérifié pour  $\tau \ll t_w$  et toutes les courbes ont une pente  $X_q \sim 1$  à l'origine. Ceci est vrai à l'exception du cas  $q = 0$  ; il devient déjà difficile de discerner le régime de quasi-équilibre des courbes pour les petites valeurs de  $q$  non-nulles. Par contre, dans le régime

opposé  $\tau \gg t_w$ , la réponse devient négative. Ceci a pour conséquence la non-monotonie des courbes et explique le signe négatif des fonction  $\chi_q$ . Le FDR asymptotique résultant  $X_q^\infty$  pour  $\tau \gg t_w$  est donné par  $X_q \sim R_q(t, t_w)/\partial_{t_w} C_q(t, t_w)$ , et d'après les lois d'échelles données par les équations (5.41) et (5.44), on obtient

$$X_q^\infty = -\frac{3\pi}{6\pi - 16} \approx -3.307. \quad (5.45)$$

Toutes les courbes du FDT sur la figure 5.2 se terminent par la même pente  $X_q^\infty$  quel que soit  $q$ . Ceci est clairement visible sur les différentes courbes lorsque  $\sqrt{t}q \ll 1$  mais devient difficilement discernable pour  $\sqrt{t}q \gg 1$ . Cette observation renforce le fait que les observables qui sondent des grandes échelles de longueur sont plus adaptées pour la mesure de  $X_q^\infty$  [171, 172].

Le signe négatif de la fonction de réponse  $R_q$  peut être expliqué par le fait que la dynamique est activée dans nos modèles. Les perturbations couplées aux  $n_i$  affectent les barrières en énergie pour la création de défauts sur ces différents sites. Cet effet ainsi que les fonctions de réponse associées peuvent être décomposées en deux contributions : l'une responsable du piégeage des excitations diffusantes, l'autre accélérant la dynamique [163]. Dans le régime  $\tau \gg t_w$  l'effet d'accélération domine et la relaxation plus rapide vers  $n(t) \rightarrow 0$  abaisse la valeur de  $\langle n_i(t) \rangle$  attendue, d'où le signe négatif des fonctions de réponse  $R_q$ . On trouve  $X_q^\infty < 0$  définissant une nouvelle fois une température effective  $T_{eff}$  négative

On verra, ci-dessous, que des arguments similaires s'appliquent au modèle FA pour  $d > 1$  ainsi qu'au modèle East.

#### 5.2.4 Cas des dimensions supérieures

Dans cette sous-section, on se propose de réaliser la mesure de la violation du FDT dans le modèle FA pour l'énergie pour des dimensions  $d > d_c = 2$ . Nos résultats seront comparés à des calculs effectués dans le cadre de la théorie des champs.

#### Représentation graphique du FDT

La représentation graphique de ces différents résultats auxquels on a superposé les résultats de nos simulation pour le modèle FA en  $d = 3$ , est donnée sur la figure 5.3. On voit que l'on a un très bon accord entre les calculs et les résultats des simulations quel que soit le vecteur  $q$ . Les simulations ont été réalisées avec l'algorithme en temps continu (voir la sous-section 4.1.2) sur un réseau cubique avec des conditions aux limites périodiques,  $N = L^3$ , avec  $L \gg \sqrt{Dt_w}$  afin d'éviter tout effet de taille finie.

Nous avons ensuite réalisé une analyse dimensionnelle de la violation du FDT pour le cas  $q = 0$ , c'est-à-dire en prenant l'énergie comme observable. Nous avons ainsi représenté sur la figure 5.4, les violations du FDT de l'énergie pour les dimensions  $d = 1, 2, 3, 4$ . Pour  $d = 1$ , les données sont en accord parfait avec les résultats obtenus à la sous-section précédente 5.2.1, que ce soit pour la limite  $t/t_w = 1$  (Éq. 5.34) ou pour la limite  $t/t_w \rightarrow \infty$  (Éq. (5.27)).

Pour  $d = d_c = 2$ , on observe une droite pratiquement linéaire. La non linéarité est probablement due à des corrections logarithmiques étant donné qu'on se trouve à la dimension critique supérieure.

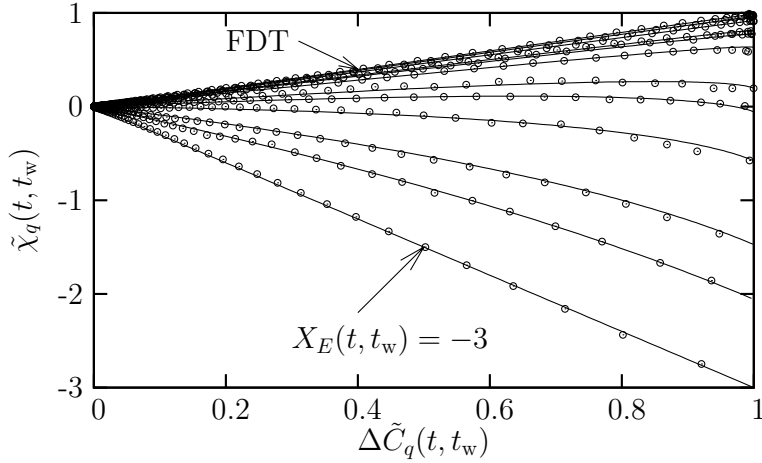


FIG. 5.3 – Représentation du FDT pour les observables dépendantes des modes de Fourier  $n_q$  normalisés dans le modèle FA en  $d = 3$ . Les symboles sont les résultats des simulations à  $T = 0.1$  pour un système de taille linéaire  $L = 32$  et pour une mesure à un temps  $t = 2 \times 10^5$  et des vecteurs d'ondes  $q = \pi/x$  avec  $x = 1, 2, 2.4, 3, 3.2, 4, 5.33, 6, 8, 12, 16$  et  $\infty$  (de haut en bas). Les lignes en trait plein représentent les prédictions provenant de la théorie des champs. Pour les grandes valeurs de  $q$ , plusieurs courbes se superposent sur la courbe du FDT d'équilibre. La courbe la plus en bas coïncide avec la représentation du FDT pour l'énergie à  $q = 0$  qui est une ligne droite de pente  $-3$  [171].

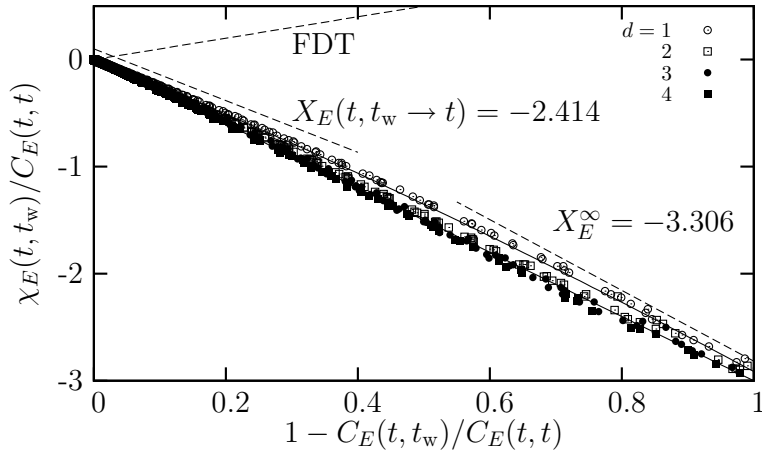


FIG. 5.4 – Représentation graphique du FDT pour le modèle FA en  $d = 1$  à  $4$ . Les symboles représentent les résultats des simulations, tous obtenus dans le régime de vieillissement pour des températures allant de  $T = 0.2$  à  $T = 0.06$  et  $t = 10^4$  à  $10^8$ . La droite en trait plein a une pente égale à  $-3$  correspondant à la prédiction théorique en  $d = 1$  et les lignes en traits pointillés montrent les pentes asymptotiques [171].

Pour  $d \geq 3$ , la courbe représentant le FDT est une droite dont on peut extraire la valeur du FDR. On trouve dans ce cas que  $X_E^\infty = -3$ .

### Formalisme de la théorie des champs

À basse température,  $T < 1$  la dynamique du modèle FA correspond à la dynamique d'excitations qui diffusent et peuvent coalescer ou faire des branchements [98, 100, 160] (voir sous-section 4.2.1) Ce type de problème peut être décrit dans la limite continue par l'action d'une théorie des champs dynamiques  $\phi(\mathbf{r}, t)$ ,  $\bar{\phi}(\mathbf{r}, t)$  [98, 100, 175]

$$S = \int_{\mathbf{r}, t} \bar{\phi}(\partial_t - D\nabla^2 - \gamma)\phi - \gamma\bar{\phi}^2\phi + \lambda\bar{\phi}(1 + \bar{\phi})\phi^2, \quad (5.46)$$

où  $n_i \rightarrow (1 + \bar{\phi})\phi$  [176]. En termes de concentration à l'équilibre des excitations  $c$ , les taux effectifs pour la diffusion, la coalescence et les branchements sont respectivement,  $D \propto c$ ,  $\lambda \propto c$  et  $\gamma \propto c^2$  [98, 100, 160]. On voit donc que chacun des termes composant l'action (Éq. 5.46) décrit chacun de ces processus élémentaires.

**Fonctions de corrélations** On peut calculer ensuite la fonction de corrélation connexe à deux temps à tous les ordres  $\lambda$

$$\begin{aligned} N C_q(t, t_w) &= \langle \phi_q(t)\phi_{-q}(t_w) \rangle + \langle \phi_q(t)\bar{\phi}_{-q}(t_w) \rangle \langle \phi_0(t_w) \rangle \\ &\approx N t_w (\lambda t^2)^{-1} e^{-Dq^2(t-t_w)} f(z). \end{aligned}$$

où  $C_q(t, t_w)$  est l'équation (5.35) et  $\phi_q(t)$ ,  $\phi_{-q}$  sont les transformées de Fourier de  $\phi(\mathbf{r}, t)$ ,  $\bar{\phi}(\mathbf{r}, t)$ .  $q$  indique le vecteur d'onde,  $N$  la taille du système,  $D$  le coefficient de diffusion et  $z \equiv Dq^2 t_w$ . On suppose ici le temps d'attente  $t_w$  et le temps final  $t$  grands ( $\gg 1/D$ ) et on prend  $\gamma = 0$  car on néglige les processus de branchement puisqu'on est dans le vieillissement. La fonction  $f(z)$  va comme  $f \approx 1 - 1/z$  pour  $z \gg 1$ , et  $f \approx (1 + z)/3$  pour  $z \ll 1$ . Pour  $q = 0$ , on obtient l'autocorrélation sur l'énergie  $C_{q=0}(t, t_w) = N^{-1} \langle H(t)H(t_w) \rangle_c \approx n(t)t_w/(3t)$  où  $H(t) = \sum_i n_i(t)$  et  $n(t) = \langle n_i(t) \rangle \approx (\lambda t)^{-1}$  est l'énergie moyenne par site. Cette relation devrait être exacte au-dessus de la dimension critique supérieure  $d_c$ , là où les fluctuations sont négligeables. La limite  $\gamma = 0$  correspond au processus DPLC évoqué à la sous-section 4.2.1 qui a  $d_c = 2$ .

**Fonctions de réponse** Considérons maintenant une perturbation  $\delta H = -h_q A_q$  au temps  $t_w$  avec  $A_q = \sum_i \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i) n_i$ . L'action change par

$$T \frac{\delta S}{\delta h_q} = \int_{p,s} \lambda \bar{\phi}_p \phi_s \phi_{-q-p-s} + \int_p D \bar{\phi}_p \phi_{-q-p} p(p+2q),$$

à l'ordre dominant en  $c$ . Pour les fonctions de réponse à deux temps  $NR_q(t, t_w) = T \delta \langle A_q(t) \rangle / \delta h_q(t_w) = -T \langle \phi_{-q}(t) \frac{\delta S}{\delta h_q}(t_w) \rangle$  on trouve alors

$$R_q(t, t_w) \approx (\lambda t^2)^{-1} e^{-Dq^2(t-t_w)} (z - 1). \quad (5.47)$$

La réponse à l'énergie va comme  $R_{q=0}(t, t_w) \approx -n(t)/t$ . La susceptibilité correspondante  $\chi_{q=0}(t, t_w) = \int_{t_w}^t dt' R_0(t, t')$  est toujours négative, et proportionnelle à la densité d'excitations au temps  $t$ ,  $\chi_0(t, t_w) \approx -n(t)(1 - t_w/t)$ .

**Mesure du FDR**  $X_q(t, t_w)$  Le FDR  $X_q(t, t_w)$ , défini par la relation  $R_q(t, t_w) = X_q(t, t_w) \partial_{t_w} C_q(t, t_w)$  ( $T$  est inclus dans  $R_q$ ) est égal à

$$X_q(t, t_w) \approx \frac{z-1}{(1+\partial_z)zf(z)} \approx \begin{cases} 1-1/z & (z \gg 1) \\ -3+12z & (z \ll 1) \end{cases}.$$

Si l'inverse du vecteur d'onde est  $q^{-1}$  plus petit que la longueur de corrélation dynamique,  $\xi(t_w) = \sqrt{Dt_w}$ , le FDT est vérifié  $X_q \approx 1$  quel que soit le temps d'attente  $t_w$ . Dans le cas inverse, pour les petits vecteurs d'ondes,  $q\xi \ll 1$ , le FDR devient négatif. Dans la limite  $q = 0$ , on obtient le FDR pour les fluctuations de l'énergie

$$X_\infty \equiv X_{q=0}(t, t_w) = -3 \quad (d > d_c). \quad (5.48)$$

Nos résultats sont en bon accord avec les données numériques pour  $d > 2$ .

### 5.3 Modèle East

Dans cette partie, nous allons faire une analyse similaire à celle du modèle FA mais cette fois-ci dans le cas du modèle East. C'est-à-dire que dans un premier temps nous allons nous focaliser sur les fonctions de corrélation et de réponses locales. Nous étudierons ensuite le cas des observables globales pour finir ensuite par les échelles de longueur intermédiaires, c'est-à-dire le cas des observables non-locales.

#### 5.3.1 Observables locales

##### Fonctions de corrélations $C_0(t, t_w)$

Nous commençons avec les fonctions de corrélation locales  $C_0(t, t_w) = \langle n_i(t_w)n_i(t) \rangle - n(t_w)n(t)$ . Dans le cadre du régime de croissance de domaines irréversible (voir chapitre 4), la dépendance temporelle de cette quantité est facile à déterminer. En effet n'importe quel spin en position haute au temps  $t$  doit l'avoir été aussi au temps  $t_w$  puisque qu'à l'ordre dominant en  $c$ , les spins une fois en position basse ne peuvent revenir en position haute. Cela implique que  $\langle n_i(t_w)n_i(t) \rangle = \langle n_i(t) \rangle = n(t)$  et donc

$$C_0(t, t_w) = n(t)[1 - n(t_w)]. \quad (5.49)$$

Les résultats des simulations sont comparés sur la figure 5.5 à cette prédiction (qui est trivialement exacte pour  $t_w = t$ ). Plutôt que de représenter  $C_0(t, t_w)$  sur la figure 5.5, nous avons représenté  $\Delta C_0(t, t_w) = C_0(t, t) - C_0(t, t_w)$  pour faciliter notre compréhension des représentations du théorème fluctuation-dissipation. La prédiction (5.49) devient alors

$$\Delta C_0(t, t_w) = n(t)[n(t_w) - n(t)]. \quad (5.50)$$

Il est à noter que cette quantité a été représentée sur la figure 5.5 en fonction de  $\nu_w$  et pas de  $t_w$ . La prédiction théorique (5.50) reproduit correctement la forme de la courbe donnée par les simulations. Toutefois on voit clairement qu'il existe de petites corrections lorsque  $c \neq 0$ . Cette différence est d'autant plus importante que  $t$  et  $t_w$  se trouvent dans le même palier de la dynamique. L'équation (5.50) prédit aussi une faible valeur de la fonction de corrélation car  $n(t_w) \approx n(t)$ . Les valeurs observées sont un peu plus importantes car il y a dans ce régime une contribution de quasi-équilibre additionnelle.

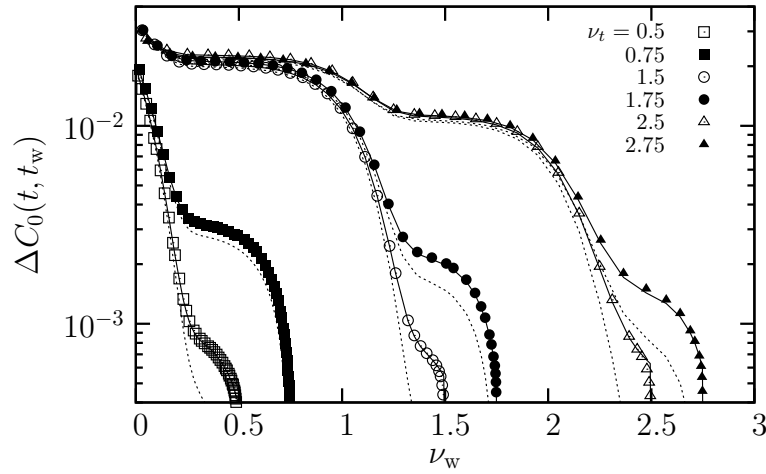


FIG. 5.5 – Différence de fonctions de corrélation locales provenant des simulations pour différentes valeurs de  $\nu_t$  et  $T = 0.15$  (symboles). Lignes de points : prédiction pour l'ordre dominant (5.50). Lignes en traits pleins : théorie incluant les corrections provenant du régime de quasi-équilibre (5.60). Il est important de noter que l'axe  $y$  est logarithmique ; sur un axe linéaire, il serait difficile de voir la contribution du terme correctif.

### Correction provenant du régime de quasi-équilibre

La correction du régime de quasi-équilibre peut-être plus facilement déterminée à partir de la susceptibilité locale  $\chi_0$  puisque dans ce régime de quasi-équilibre, le théorème fluctuation-dissipation est vérifié.

Pour comprendre l'effet induit par un champ  $h_i$  appliqué au temps  $t_w$  sur l'évolution du spin  $n_i$ , il faut s'intéresser à l'histoire de son voisin de gauche le facilitant  $n_{i-1}(t')$  pris dans l'intervalle temporel  $t' = t_w \dots t$ . Le spin  $n_i$  se comporte comme un spin isolé du fait qu'il ne peut changer d'état tant que  $n_{i-1}(t') = 0$ . Le temps nécessaire pour qu'il relaxe de l'état  $n_i(t_w)$  passe de  $t - t_w$  à  $\int_{t_w}^t dt' n_{i-1}(t')$ . En prenant les taux de Glauber (4.11), le temps de relaxation d'un spin isolé est l'unité, nous avons donc

$$\langle n_i(t) \rangle = c' + [n_i(t_w) - c'] \exp \left( - \int_{t_w}^t dt' n_{i-1}(t') \right). \quad (5.51)$$

Ici,  $c'$  est la densité d'excitations perturbée au site  $i$ . Si on développe  $c'$  à l'ordre linéaire en intensité du champ  $h_i$ , on obtient

$$c' = \frac{1}{1 + e^{\beta(1-h_i)}} = c + \beta h_i c(1 - c) + \dots \quad (5.52)$$

En insérant ce résultat dans l'équation (5.51) et en dérivant par rapport à  $\beta h_i$ , la valeur initiale  $n_i(t_w)$  disparaît. Après avoir moyenné sur l'ensemble des histoires de  $n_{i-1}$ , on obtient alors pour la susceptibilité locale, l'expression générale

$$\chi_0(t, t_w) = c(1 - c) \left[ 1 - \left\langle \exp \left( - \int_{t_w}^t dt' n_{i-1}(t') \right) \right\rangle \right] \equiv c(1 - c)[1 - r(t, t_w)]. \quad (5.53)$$



Pour les petites valeurs de  $c$ , on a  $1 - c \approx 1$ . Il reste alors à comprendre le comportement de « l'intégrale de relaxation »  $r(t, t_w)$ . La moyenne sur les différentes histoires du système peut pour un système de grande taille, être remplacée par une moyenne sur les différents sites  $j = i - 1$  :

$$r(t, t_w) = \frac{1}{N} \sum_j \exp \left( - \int_{t_w}^t dt' n_j(t') \right). \quad (5.54)$$

Les sites où un spin a été en position haute pour un temps plus grand que l'unité donnent une contribution négligeable, donc  $r(t, t_w)$  est donné par une bonne approximation de la fraction de sites qui sont restés en position basse entre les temps  $t_w$  et  $t$ . En d'autres termes,  $\chi_0(t, t_w)/c$  est la fraction de spins qui sont restés en position haute entre  $t_w$  et  $t$ . A partir de cette remarque, on peut prédire sa dépendance en  $t - t_w$  dans le régime de quasi-équilibre, où  $t$  et  $t_w$  appartiennent au même palier de la dynamique. Ainsi aucun domaine ne disparaît et les excitations définissant les limites de ces domaines peuvent être considérées comme fixes. Lorsque  $\tau = t - t_w \gg 1$  mais  $\tau \ll c^{-1}$ ,

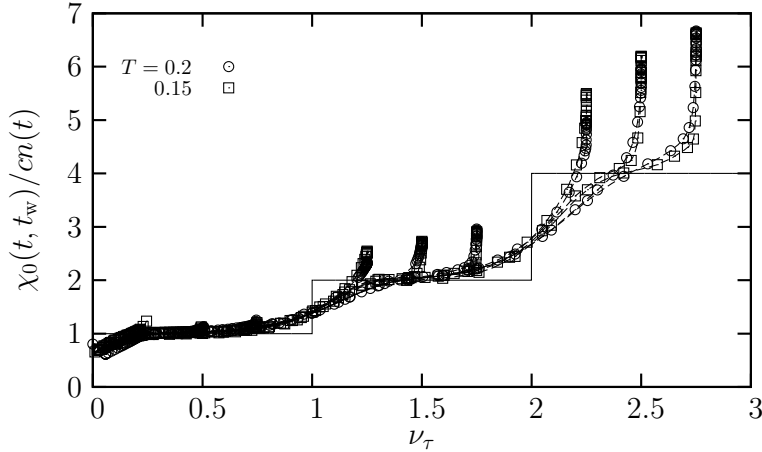


FIG. 5.6 – Susceptibilité pour les observables locales  $\chi_0(t, t_w)$  dans le régime de quasi-équilibre, rééchelonnée par  $cn(t)$  et représenté en fonction de  $\nu_\tau = T \ln(t - t_w)$ . La ligne en trait plein montre la prédiction théorique (5.55) pour  $c \rightarrow 0$ . Les carrés correspondent aux données pour  $T = 0.15$ , les cercles pour  $T = 0.2$ . Pour les deux températures, on a représenté les données pour  $\nu_t = 0.25, 0.5, 0.75, 1.25, 1.5, 1.75, 2.25, 2.5$  et  $2.75$  (de gauche à droite).

seuls les spins bloqués en position haute vont contribuer à  $\chi_0$ . On peut donc prédire que  $\chi_0/c = n(t_w)$ . Lorsque  $\tau$  devient plus grand que  $c^{-1}$ , le voisin de droite de chaque spin bloqué en position haute aura eu le temps de se retourner plusieurs fois, ainsi  $\chi_0/c = 2n(t_w)$ . Ce processus continue ainsi : pour des temps  $\tau \gg c^{-k}$ , la relation (4.27) entre les barrières en énergie et les distances impliquent que  $2^k - 1$  spins se trouvant à droite de chaque spins bloqués en position haute auront été en position haute. La présence du terme  $-1$  s'explique par le fait que l'on considère ici les spins en position haute ; la barrière en énergie pour retourner un spin en position basse à une distance  $d$  (comme écrit dans (4.27)) est la même que pour retourner un spin en position haute

à une distance  $d - 1$ . En additionnant la contribution provenant des spins bloqués en position haute, on obtient

$$\chi_0(t, t_w) = c n(t_w) 2^{k_\tau} = c n(t) 2^{k_\tau}. \quad (5.55)$$

(On peut utiliser aussi bien  $n(t)$  que  $n(t_w)$  comme préfacteur étant donné que par hypothèse, on se trouve dans le même palier). Cette prédiction concernant le régime de quasi-équilibre est comparée avec les résultats de nos simulations sur la figure 5.6. On voit clairement apparaître un très bon accord entre la prédiction de l'équation (5.55) et les simulations. L'utilisation du terme « quasi-équilibre » est justifié par le fait que l'on observerait exactement la même structure en paliers pour  $\chi_0$  à l'équilibre, en remplaçant toutefois la densité d'excitations,  $n(t)$ , par sa valeur appropriée d'équilibre  $c$ . Il est à signaler que les études précédentes [81, 177, 79] n'avaient pas fait mention de ce rééchelonnage (5.55) en puissance de deux.

Le régime de quasi-équilibre dure tant que  $t$  et  $t_w$  appartiennent aux mêmes paliers de la dynamique, *i.e.*  $k_t = k_w$ . Dans la limite de  $c$  faible, on a  $k_t = \max(k_w, k_\tau)$ , donc une condition équivalente pour se trouver dans le régime de quasi-équilibre est  $k_t \leq k_w$ . Quand  $t$  est maintenu constant comme dans la figure 5.6, la limite  $k_\tau = k_w$  correspond à  $\tau \approx t_w \approx t/2$  et donc de nouveau pour  $c$  faible,  $k_\tau = k_t$ . Par conséquent, on s'attend de voir  $k_t$  paliers pour  $\chi_0$  dans le régime de quasi-équilibre, comme cela est confirmé par la figure 5.6.

### Susceptibilité $\chi_0(t, t_w)$ dans le régime de vieillissement

Au-delà du régime d'équilibre, il est relativement simple en simulant la dynamique « paste-all » d'obtenir des résultats dans ce régime bien particulier. La variable temporelle pour cette simulation est  $d_{min}(t)/d_{min}(t_w)$ . Ainsi, dans le régime « paste-all » la densité d'excitations s'échelonne comme l'inverse de  $d_{min}$ , on peut alors écrire

$$\chi_0(t, t_w)/c = \mathcal{F}(\theta), \quad \theta = n(t_w)/n(t). \quad (5.56)$$

La partie initiale de la fonction d'échelle peut être calculée analytiquement [163] avec le résultat

$$\mathcal{F}(\theta) = e^{-\gamma} \left( 1 + \ln \theta - \frac{1}{2} \ln^2 \theta \right), \quad \text{for } \theta \leq 2. \quad (5.57)$$

Ce résultat est en très bon accord avec les valeurs numériques des simulations de la dynamique « paste-all » (voir la sous-section 4.2.2) comme le démontre la figure 5.7. On a testé sur cette même figure la prédiction (5.56) en représentant  $\chi_0/c$  en fonction de  $n(t_w)/n(t)$ . Bien que les simulations correspondent aux premiers paliers de la dynamique, c'est-à-dire loin du régime « paste-all », les données provenant des simulations, pour des valeurs de  $\nu_t$  croissantes, s'échelonnent en fonction de la prédiction théorique et semblent converger vers la courbe donnée par l'équation (5.57). La discontinuité initiale de la théorie représente la contribution provenant du régime de quasi-équilibre, qui dans la limite de  $c$  petit, converge vers le point  $n(t_w)/n(t) = 1$ . La valeur de  $\chi_0/c$  à ce point vaut  $\exp(-\gamma) \approx 0.56$  ( $\gamma$  est ici la constante d'Euler) [163]

### Violation du FDT

**Représentations graphiques de la violation du FDT** Avant de combiner les données que l'on possède sur les fonctions de corrélation et de réponse afin de réaliser des

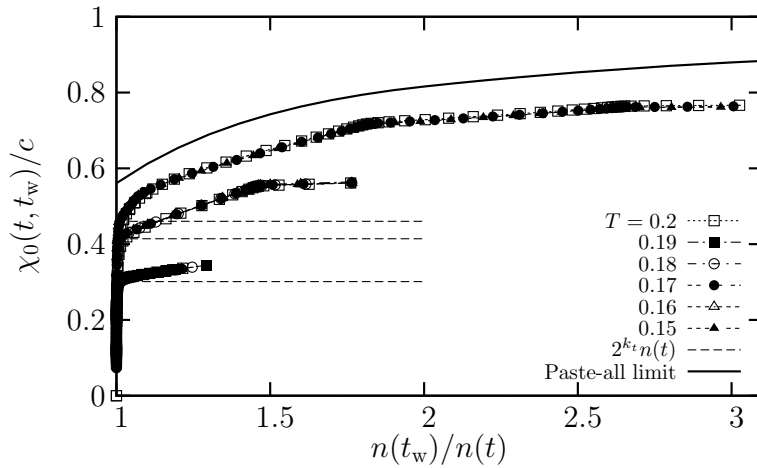


FIG. 5.7 – Susceptibilité pour les observables locales  $\chi_0$  en unité de  $c$ , représentée en fonction de la variable d'échelle  $\theta = n(t_w)/n(t)$  afin de montrer le régime hors-équilibre. De bas en haut, on a  $\nu_t = 0.5, 1.5$  and  $2.75$ . Les lignes horizontales indiquent la hauteur prédite du régime de quasi-équilibre. La ligne en trait plein montre la prédiction théorique pour la limite « paste-all » ( $\nu_t \gg 1$ ).

représentations graphiques du FDT, on va s'intéresser aux corrections provenant du régime de quasi-équilibre. Pour les déterminer, on utilise la relation suivante entre la susceptibilité et la fonction de corrélation :

$$\chi_0(t, t_w) = n(t)[1 - n(t_w)] - C_0(t, t_w) + c[n(t_w) - n(t)]. \quad (5.58)$$

Les détails concernant l'obtention de cette formule sont donnés dans l'appendice C de [163]. Cette relation est *exacte*. C'est à partir de cette relation que nous avons mesuré numériquement les susceptibilités locales. Celles-ci sont en accord avec celles mesurées avec la méthode sans champ (voir la section 5.1 pour plus de détails). D'un point de vue théorique, on note que les deux premiers termes de la partie droite de l'équation (5.58) s'annulent à l'ordre dominant à cause de (5.49). Ceci est normal puisque d'après (5.53), la susceptibilité ne peut jamais devenir plus grande que  $c$ . Les corrections portant sur les fonctions de corrélations deviennent alors difficiles à évaluer car elles sont de l'ordre de  $c$ , ainsi il devient difficile de déterminer avec précision la valeur de  $\chi_0$  avec l'équation (5.58). Néanmoins, à partir de la relation (5.58), on peut déduire une expression pour la fonction de corrélation locale :

$$\Delta C_0(t, t_w) = n(t)[n(t_w) - n(t)] + \chi_0(t, t_w) - c[n(t_w) - n(t)]. \quad (5.59)$$

Les deux dernières contributions de la partie droite de cette équation proviennent de l'approximation de la croissance de domaines irréversible (5.50). Celle-ci est valable uniquement dans le régime de quasi-équilibre  $n(t_w) \approx n(t)$  où, de plus, le dernier terme est négligeable comparé à celui en seconde position. La contribution dominante restante à  $\Delta C_0(t, t_w)$  est simplement  $\chi_0(t, t_w)$  comme le prédit le FDT pour le régime de quasi-équilibre. En utilisant (5.55), on obtient de manière explicite que

$$\Delta C_0(t, t_w) \approx n(t)[n(t_w) - n(t)] + cn(t)2^{k\tau}. \quad (5.60)$$

Cette prédiction « améliorée » est incluse dans la figure 5.5 et donne un accord parfait avec les résultats des simulations numériques. Comme cela a été dit précédemment, le terme correctif affecte le résultat seulement quand  $t$  et  $t_w$  sont quasiment égaux, il est négligeable sinon.

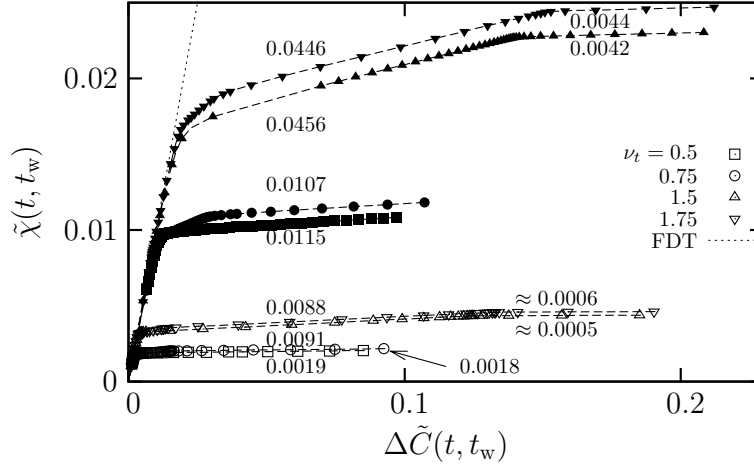


FIG. 5.8 – Représentation normalisée du FDT pour les observables locales pour  $T = 0.2$  (symboles pleins) et  $T = 0.15$  (symboles ouverts). Les valeurs numériques indiquent les valeurs des rapports fluctuation-dissipations  $X_0$  pour les différents segments de droite. Pour  $T \rightarrow 0$ , on prévoit que que la courbe ne dépend que de  $k_t = \lfloor \nu_t \rfloor$ , alors que pour  $T \neq 0$ , on s’attend à ce que la forme de la courbe change en fonction des valeurs entières de  $\nu_t$ . Ceci est visible sur les segments de droite courts additionnels juste après le régime de quasi-équilibre (ligne de points) dans les mesures pour  $T = 0.2$  et  $\nu_t = 0.75, 1.75$ .

On peut maintenant combiner les résultats obtenus ci-dessus pour obtenir une représentation graphique pour les observables locales dans le modèle East. Les résultats bruts avec les deux axes divisés par  $C_0(t, t_w)$  pour produire les représentations graphiques du FDT avec des fonctions de corrélation normalisées  $\tilde{C}_0(t, t_w) = C_0(t, t_w)/C_0(t, t)$  et la susceptibilité normalisée  $\tilde{\chi}_0(t, t_w) = \chi(t, t_w)/C_0(t, t)$  ont été représentés sur la figure 5.8 pour  $t$  fixe et  $t_w$  variable. Les données laissent clairement apparaître le régime de quasi-équilibre aux différences de temps petits. Les courbes quittent ce régime où  $t_w$  devient assez petit pour quitter le plateau où on a commencé la mesure à l’instant  $t$ . Dans la partie hors-équilibre, les endroits où les points de mesure s’accumulent correspondent aux temps  $t_w$  appartenant à un même plateau tandis que les segments correspondent aux transitions entre les différents plateaux (on quitte un plateau pour atteindre le précédent). Les différentes parties de chaque courbe sont très bien décrites par des segments de droite. Les pentes des différents segments qui correspondent aux différentes valeurs des FDR locaux  $X_0(t, t_w)$  sont indiqués sur la figure 5.8. Elles sont clairement plus petits que un et ne semblent pas, dans cette représentation, suivre une quelconque loi.

**Analyse de  $X_0(t, t_w)$  et discussions** Afin de déterminer un rééchelonnage plus approprié pour cette représentation graphique, on rappelle que d’après l’équation (5.56),  $\chi_0/c$  est une fonction paramétrée par la variable  $n(t_w)/n(t)$  au moins dans la limite

« paste-all ». Pour la différence des fonctions de corrélation, on voit d'après (5.50) que  $\Delta C_0(t, t_w)/n^2(t) = n(t_w)/n(t) - 1$  est une fonction de la même variable d'échelle (on s'intéresse ici à la variable d'échelle du régime hors-équilibre, c'est pour cela que l'on ne tient pas compte des petites corrections du régime de quasi-équilibre). Ces différentes considérations suggèrent de représenter comme nous l'avons fait sur la figure 5.9 (en haut),  $\chi_0(t, t_w)/c$  en fonction de  $\Delta C_0(t, t_w)/n^2(t)$ . Les courbes pour différentes températures se superposent. Il subsiste toutefois de petits décalages dus à la présence du régime de quasi-équilibre. Maintenant, si on soustrait à ces deux quantités  $\chi_0$  et  $\Delta C_0$ , la contribution  $cn(t)2^{k_t}$  du régime de quasi-équilibre comme nous l'avons fait sur la figure 5.9 (en bas), la superposition des courbes à  $t$  fixé pour différentes températures devient excellente.

En comparant qualitativement avec le modèle FA (voir la sous-section 5.2.1), la différence la plus flagrante est que le FDR n'est jamais négatif pour le modèle East bien que la dynamique soit activée. Ceci n'est pas seulement dû au fait que les valeurs négatives sont difficiles à mesurer comme cela était le cas pour le modèle FA aux temps longs. En fait, à partir de (5.53), on a

$$R_0(t, t_w) = -\frac{\partial}{\partial t_w} \chi_0(t, t_w) = c(1-c) \left\langle n_{i-1}(t_w) \exp \left( - \int_{t_w}^t dt' n_{i-1}(t') \right) \right\rangle, \quad (5.61)$$

et parce que cette réponse impulsionnelle est toujours positive, le FDR local l'est également. D'un autre côté, l'amplitude de  $X_0$  est faible : le rééchelonnage de la figure 5.9 montre que  $X_0$  est approximativement de l'ordre de  $c/n^2(t)$  pour les petites valeurs de  $c$ . Ceci suggère de définir la quantité

$$S_{k_t, \nu_w} = X_0(t, t_w) \frac{n^2(t)}{c} \quad (5.62)$$

dont on s'attend qu'elle soit d'ordre un. Le coefficient  $S_{k_t, \nu_w}$  dépend seulement du palier  $k_t$  où se trouve  $t$  et du palier  $\nu_w$  de la dynamique que traverse  $t_w$ .

Il est à noter ici que le FDR est défini seulement pour les valeurs entières de  $\nu_w$  dans la limite  $c \rightarrow 0$ . Les autres valeurs de  $t_w$  correspondent à des paliers de l'énergie (toujours dans la limite  $c \rightarrow 0$ ). On retrouve ces paliers dans les fonctions de corrélation  $C_0$  (voir figure 5.5) et de réponse  $\chi_0$  (voir figure 5.7) sur les mêmes échelles de temps. Par conséquent, les valeurs non-entières de  $t_w$  seront représentées par un point dans la limite  $c \rightarrow 0$  sur la représentation graphique du FDT. Le tableau 5.1 montre les valeurs de  $S$  déterminées à partir de nos valeurs numériques de  $X_0$ . Elles montrent une relativement faible dépendance en température ce qui est consistant avec l'approche en limite non nulle pour  $T \rightarrow 0$ . Au fur et à mesure que la température décroît, on voit que les courbes mesurées sur un même plateau mais pour des valeurs de  $a_t$  (partie non-entière) différentes se rapprochent l'une de l'autre. L'indépendance de  $\nu_t$  avec  $a_t$  à laquelle on s'attendait devient alors manifeste.

Dans nos simulations, on doit se restreindre à l'analyse des premiers paliers. Théoriquement, on peut aussi étudier la limite « paste-all » où la taille des domaines est plus grande que l'unité mais encore faible comparée à leur taille moyenne à l'équilibre  $1/c$ . Ce régime peut ainsi être vu comme le vrai régime asymptotique hors-équilibre. Nous avons inclus sur la figure 5.9 (en haut) la prédiction « paste-all » pour la représentation

$S_{k_t, \nu_w}$	$T$	$\nu_w = 0$	$\nu_w = 1$
$k_t = 0$	0.2	0.155	—
	0.17	0.149	—
	0.15	0.135	—
$k_t = 1$	0.2	0.0269	0.295
	0.17	0.0235	0.301
	0.15	0.0166	0.306

$S_{k_t, \nu_w}$	$T$	$\nu_w = 0$	$\nu_w = 1$
$k_t = 0$	0.2	0.134	—
	0.17	0.132	—
	0.15	0.122	—
$k_t = 1$	0.2	0.0257	0.263
	0.17	0.0203	0.266
	0.15	0.0154	0.276

TAB. 5.1 – Valeurs numériques de  $S_{k_t, \nu_w}$  pour  $a_t = 0.5$  (en haut) et  $a_t = 0.75$  (en bas).

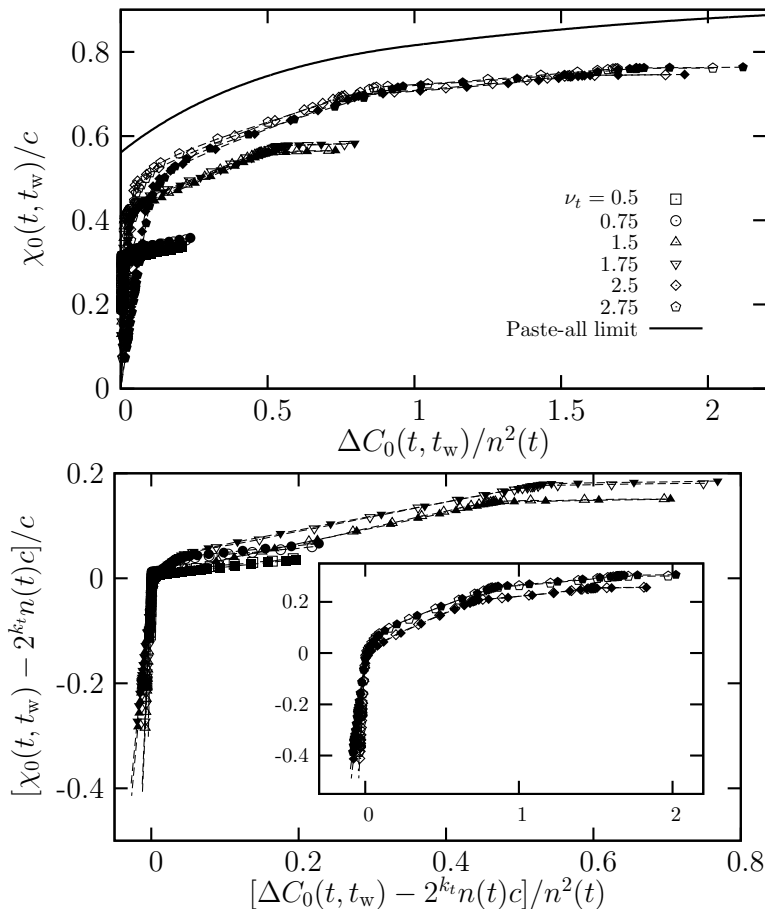


FIG. 5.9 – (En haut) Représentation du FDT réchelonnée pour  $T = 0.15$  (symboles ouverts) et  $T = 0.17$  (symboles fermés) pour différentes valeurs de  $\nu_t$ . (En bas) Même représentation mais avec la correction de quasi-équilibre soustraite. Les données pour  $\nu_t = 2.5, 2.75$  ont été représentées dans un encart pour une meilleure visibilité.

rééchelonnée du FDT. Celle-ci a été obtenue en combinant le rééchelonnage prédit par (5.56) avec  $\Delta C_0(t, t_w)/n^2(t) = n(t_w)/n(t) - 1 = \theta - 1$ .

En dehors du régime de quasi-équilibre, la limite « paste-all » est une courbe lisse (bien qu'une analyse théorique montre la présence de discontinuités dans les dérivées d'ordre supérieures pour des valeurs entières de  $\theta$  [163]). Cette courbe FDT continue est associée à l'existence d'une hiérarchie infinie d'échelle de temps, chacune responsable de la présence d'un segment infinitésimal sur la représentation graphique. Ce résultat est remarquablement similaire au comportement trouvé dans le modèle des verres de spins de Sherrington-Kirkpatrick à portée infinie [19]. Ce qui est remarquable ici est que l'on trouve ce scénario pour le modèle East bien qu'avec son interaction purement locale et dirigée, il ne soit pas ici un modèle champ moyen. Le long de l'axe  $x$  on a  $\theta - 1 = n(t_w)/n(t) - 1 = d_{\min}(t)/d_{\min}(t_w) - 1$ ; les deux points  $\theta$  et  $\theta' > \theta$  correspondent alors aux temps d'attente avec un rapport  $t'_w/t_w = (\theta'/\theta)^{1/(T \ln 2)}$  qui diverge exponentiellement pour  $T \rightarrow 0$ .

### 5.3.2 Observables globales

On passe maintenant de l'observable locale  $n_i$  à son analogue global  $E = \sum_i n_i$  comme nous l'avons fait à la section précédente pour le modèle FA. On rappelle que l'observable globale dans nos modèles correspond simplement à l'énergie. Les fonctions de corrélation et de réponse sont définies respectivement par les relations (5.28) et (5.29).

#### Fluctuations de l'énergie $C_E(t, t)$

On commence par représenter sur la figure 5.10 les fonctions de corrélation à temps égaux  $C_E(t, t)$  en fonction de  $\nu_t$ . Cette figure laisse clairement apparaître une structure en paliers similaire à celle de la densité de défauts  $n(t)$ , et pour  $c \rightarrow 0$ , on s'attend à ce que les transitions entre les différents paliers aient lieu pour les valeurs entières de  $\nu_t$ . Ceci peut être confirmé par un calcul dans le régime de croissance irréversible de domaines [174]. Les résultats numériques de nos simulations sont en parfait accord avec le résultat de ce calcul comme on peut le voir sur la figure 5.10. La théorie montre que les fluctuations de l'énergie peuvent être reliées à la variance de la distribution de la taille des domaines par la relation

$$C_E(t, t) = \frac{\overline{d^2} - \bar{d}^2}{\bar{d}^3}. \quad (5.63)$$

#### Fonctions de corrélations à deux temps $C_E(t, t_w)$

Une approche similaire peut aussi être utilisée pour prédire les corrélations énergie-énergie  $C_E(t, t_w)$  qui ont elles aussi une structure en paliers. Le tableau 5.2 résume les prédictions pour différentes valeurs de  $k_t$  et  $k_w$ . On observe une bonne convergence de nos données provenant des simulations avec les prédictions théoriques qui s'améliore encore lorsque  $c$  diminue. La seule exception est ( $k_w = 1, k_t = 2$ ) où la corrélation *négative* prédite est trop petite pour être déterminée de manière précise à l'aide de nos simulations.

Ces corrélations énergie-énergie négatives peuvent provenir d'une singularité des premiers paliers de la dynamique. Afin de vérifier cette hypothèse, des calculs de

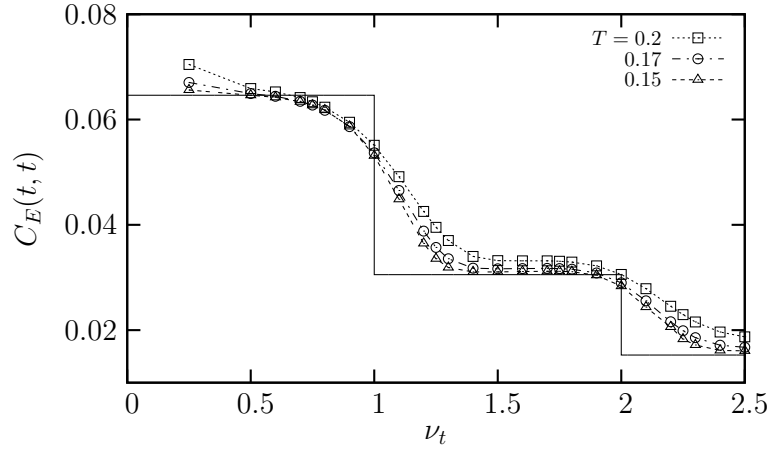


FIG. 5.10 – Variance de l'énergie  $C_E(t, t)$  en fonction de  $\nu_t$  pour trois températures différentes. La ligne en trait plein représente la prédiction théorique dans la limite  $T \rightarrow 0$ .

$C_E(t, t_w)$		$k_w = -1$	$k_w = 0$	$k_w = 1$	$k_w = 2$
$k_t = 0$	$T = 0.2$	0.0739	0.0659	—	—
	$T = 0.17$	0.0744	0.0649	—	—
	$T = 0.15$	0.0748	0.0646	—	—
	Théorie	0.0758	0.0646	—	—
$k_t = 1$	$T = 0.2$	0.0254	0.0141	0.0332	—
	$T = 0.17$	0.0254	0.0138	0.0316	—
	$T = 0.15$	0.0256	0.0137	0.0310	—
	Théorie	0.0261	0.0137	0.0305	—
$k_t = 2$	$T = 0.2$	0.00395	0.00240	0.000580	0.0188
	$T = 0.17$	0.00376	0.00226	0.000148	0.0167
	$T = 0.15$	0.00367	0.00232	-0.000110	0.0160
	Théorie	0.00385	0.00232	-0.000233	0.0153

TAB. 5.2 – Valeurs numériques des fonctions de corrélation à deux temps énergie-énergie  $C_E(t, t_w)$  pour les différents paliers dans la dynamique identifié par  $k_w$  and  $k_t \geq k_w$ . On donne les résultats pour trois températures différentes ainsi que pour la prédiction théorique  $T \rightarrow 0$ . Dans cette limite,  $k_w = -1$  correspond à  $t_w = 0$ ; les résultats des simulations ont été en fait prises à  $t_w \neq 0$  mais à  $\nu_w = -0.8$  pour chaque température expliquant la légère différence avec la théorie pour la première colonne.



$C_E(t, t_w)$  ont été effectués dans le régime « paste-all » [163]. Ceux-ci ont montré que  $C_E(t, t_w)/n(t)$  devient une fonction d'échelle  $\mathcal{G}(\theta)$  avec  $\theta = n(t_w)/n(t)$  [163]. La figure 5.11 montre que les corrélations négatives persistent même dans la limite « paste-all ». Elle montre aussi les résultats des simulations numériques ainsi que les valeurs prédites de  $C_E(t, t_w)$  pour les différents paliers (symboles) provenant du tableau 5.2. En dépit des valeurs relativement faibles de  $\nu_t$  accessibles par les simulations, les données numériques sont déjà proches de la limite « paste-all ».

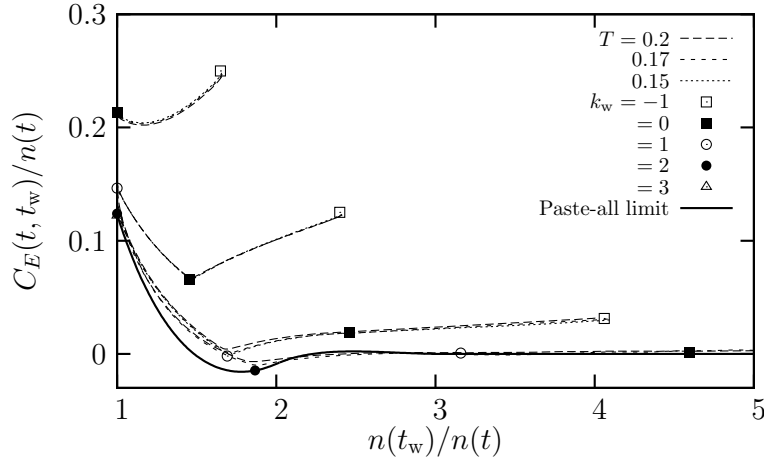


FIG. 5.11 –  $C_E(t, t_w)/n(t)$  provenant des simulations représenté en fonction de la variable d'échelle  $n(t_w)/n(t)$ . Les différentes lignes en pointillés sont les résultats des simulations pour  $\nu_t = 0.5, 1.5, 2.5$  and  $3.5$  (de haut en bas). On montre sur cette figure les données pour les températures  $T = 0.15$  (sauf pour  $\nu_t = 3.5$ ),  $0.17$  et  $0.2$ , toutefois la dépendance en température est presque invisible dans cette représentation. Au fur et à mesure que  $\nu_t$  augmente, les courbes convergent vers la prédiction « paste-all » (trait plein épais). Pour des valeurs de  $\nu_t$  finies, c'est-à-dire dans le régime de croissance irréversible de domaines, seulement les valeurs sur les paliers peuvent être prédites théoriquement (voir tableau 5.2); celles-ci ont été représentées par des symboles et sont en parfait accord les résultats des simulations.

Le fait que  $C_E(t, t_w)$  devienne négative implique en particulier que les fonctions de corrélation à deux temps énergie-énergie ne sont pas monotones lorsque  $t_w$  varie et  $t$  reste fixe (voir figure 5.11), comme c'est le cas habituellement. Une autre origine du caractère non-monotone est le comportement de ces fonctions lorsque  $\nu_w \approx 0$  où on trouve, dans les simulations ainsi que dans la théorie que  $C_E$  augmente de nouveau lorsque  $t_w$  décroît. On attribue ce comportement inhabituel à la valeur relativement grande de la corrélation à temps égaux  $C_E(t_w, t_w) = 1/4$  sur le palier initial de la dynamique ( $k_w = -1$ ).

### Susceptibilité globale $\chi_E(t, t_w)$

Maintenant nous allons regarder plus en détail la susceptibilité associée à l'énergie  $\chi_E(t, t_w)$ . Par définition, c'est la réponse de la densité en défauts  $n(t)$  quand la concentration à l'équilibre de spins hauts est changée au temps  $t_w$  de  $c$  à  $c'$  donnée par l'équation (5.52). Nous allons pouvoir ainsi déduire des résultats théoriques à partir de

l'analyse que nous avons faite de la structure en plateau de  $n(t)$  au chapitre précédent, en se basant sur les équations (4.39) ainsi que (4.42), (4.43) et (4.44).

Quand on applique le champ, l'intervalle de temps effectif apparaissant dans ces fonctions sera remplacé par  $c^k t_w + (c')^k (t - t_w)$ . En utilisant l'équation (5.52) et en la dérivant par rapport à  $\beta h$ , on obtient l'estimation suivante pour la susceptibilité de l'énergie

$$\chi_E(t, t_w) = -(1 - t_w/t)n(t) \sum_{k \geq 0} k c^k t g'_k(c^k t). \quad (5.64)$$

Chacun des termes dans la somme produit un « saut » dans  $\chi_E(t, 0)$  au temps  $t \sim c^{-k}$  avec une hauteur de l'ordre de l'unité. La dépendance avec  $t_w$  est simplement donnée par le facteur  $1 - t_w/t$ . Les résultats des simulations sont en très bon accord avec les prédictions (figure 5.12). On a représenté  $-\chi_E(t, 0)$  car la prédiction donne une susceptibilité *négative* (il faut rappeler que les fonctions  $g_k(\cdot)$  sont des fonctions croissantes, le signe négatif est une signature de la dynamique activée). De la même façon, la dépendance linéaire avec  $t_w$  est bien vérifiée avec nos données numériques sur la figure 5.13. Les sauts visibles sur la figure 5.12 correspondent aux différents

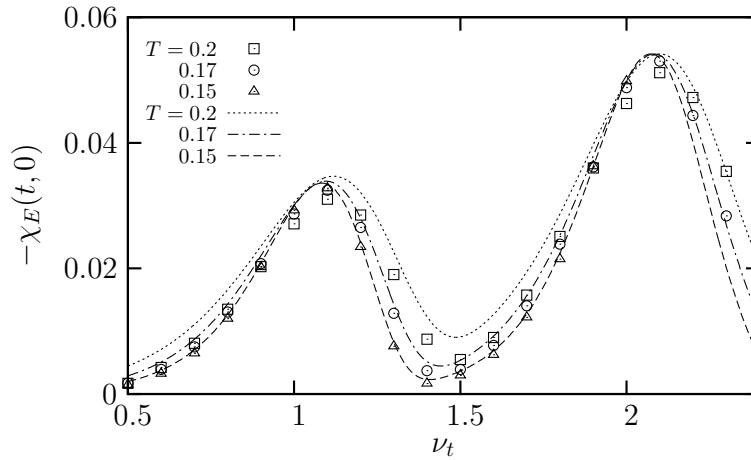


FIG. 5.12 –  $-\chi_E(t, 0)$  représenté en fonction de  $\nu_t$  pour trois températures différentes. Symboles : Résultats des simulations. Lignes : prédiction théorique de l'équation (5.64).

paliers de la dynamique. En effet, comme pour chaque palier la densité en défauts est indépendante de  $c$  pour les petites valeurs de  $c$ , on s'attend à ce que la susceptibilité s'annule sur les plateaux quand  $c \rightarrow 0$ . Plus précisément, si on écrit  $T \ln t = k_t + a_t$  avec, comme d'habitude,  $0 < a_t < 1$ , on obtient alors la loi d'échelle

$$-\chi_E(t, 0) \sim c^\alpha, \quad \alpha = 1 - a_t. \quad (5.65)$$

Pour s'en convaincre, il suffit de voir que tous les termes  $k \leq k_t$  dans la somme (5.64) sont supprimés de manière exponentielle car l'argument de  $g_k(\cdot)$  est grand. Dans les termes restants, l'argument de la fonction s'annule pour  $c \rightarrow 0$ ; puisque les dérivées  $g'_k(0)$  sont constantes et d'ordre de 1, chaque terme a comme variable d'échelle  $c^k t$ . La contribution dominante vient de  $k = k_t + 1$  donnant  $-\chi_E(t, 0) \sim c^{k_t+1} c^{-k_t - a_t} = c^{1 - a_t}$ . La loi d'échelle (5.65) est vérifiée sur la figure 5.14 en mesurant l'exposant à l'aide de régression pour différentes valeurs  $c$ . On observe clairement, de manière qualitative, la

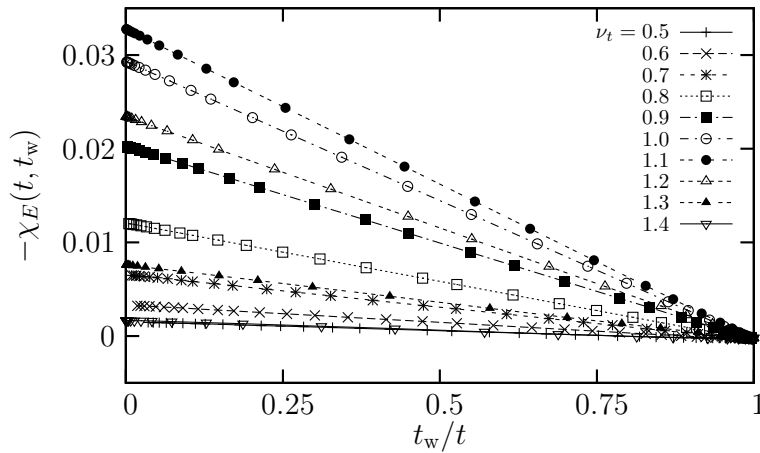


FIG. 5.13 – Susceptibilité  $-\chi_E(t, t_w)$  négative pour  $T = 0.15$  et différentes valeurs de  $\nu_t$  représenté en fonction de  $t_w/t$ . La proportionnalité avec le facteur  $(1 - t_w/t)$  suggérée par la théorie (Éq. 5.64) est bien vérifiée

dépendance non-monotone de l'exposant  $\alpha$  en fonction de  $\nu_t$  à laquelle on s'attendait. D'une manière quantitative, on observe des déviations qui proviennent du fait que les régressions ont été effectuées sur seulement trois valeurs différentes de  $c$  et que, comparé à la figure 5.12, nous ne sommes pas encore dans le régime asymptotique pour les faibles valeurs de  $c$  où les différents sauts ont chacun leurs échelles de temps bien séparées. On

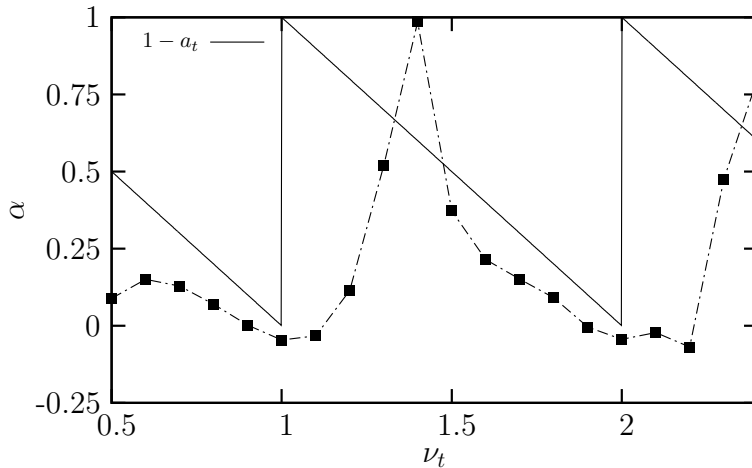


FIG. 5.14 – Exposant  $\alpha$  obtenu par régression de la dépendance avec  $c$  de  $\chi_E(t, 0)$  pour des valeurs fixées de  $\nu_t$ , comparé avec la prédiction théorique  $\chi_E(t, 0) \sim c^\alpha$  avec  $\alpha = 1 - a_t$ .

tient à noter que dans le régime « paste-all », là où la dynamique n'a pas des échelles de temps bien distinctes pour les différentes relaxations, on peut affirmer comme ci-dessus, que la décroissance de la densité en défauts non perturbés évolue selon la loi  $n(t) \sim t^{-T \ln 2}$ . En perturbant  $T = \ln(1/c)$  vers  $T' = \ln(1/c') = T + T^2(\beta h) + \dots$ , on montre que

$$-\chi_E(t, 0) \sim T^2 (\ln t) t^{-T \ln 2} = T \nu_t 2^{-\nu_t} \propto T \nu_t n(t). \quad (5.66)$$

Pour des valeurs constantes de  $\nu_t$ , cette quantité est proportionnelle à  $T = \ln(1/c)$  : cette loi d'échelle logarithmique est effectivement une version lisse contrairement aux sauts dans la dépendance de  $c^\alpha$  avec  $\alpha = 1 - a_t \in [0, 1]$  dans le régime de croissance de domaines irréversible.

### Violation du FDT

**Représentations graphiques du FDT** On peut maintenant combiner  $\chi_E$  et  $C_E$  pour représenter le FDT (voir figure 5.15). Trois régimes peuvent être distingués. Pour  $t_w$  proche de  $t$ ,  $\chi_E(t, t_w)$  est positif et de l'ordre de  $c$ . Ce cas correspond au régime de quasi-équilibre que nous avons ignoré ci-dessus. Dans le second régime, la contribution négative à la réponse domine et  $\chi_E(t, t_w) < 0$ ;  $|\chi_E(t, t_w)|$  augmente en fonction de  $1 - t/t_w$  au fur et à mesure que  $t_w$  décroît. Pour les petites valeurs de  $c$ , ce facteur peut être proche de 1 avant que  $t_w$  ne quitte le palier contenant  $t$ . Lorsque  $t_w$  quitte ce palier,  $C_E(t, t_w)$  commence à changer de manière significative. On entre alors dans le troisième régime où  $\chi_E(t, t_w)$  est constante et la représentation du FDT devient horizontale (dans ce régime, la représentation du FDT peut éventuellement par la suite revenir en direction inverse : cela correspond au palier initial où  $t_w$  est d'ordre de un et  $C_E(t, t_w)$  est non-monotone).

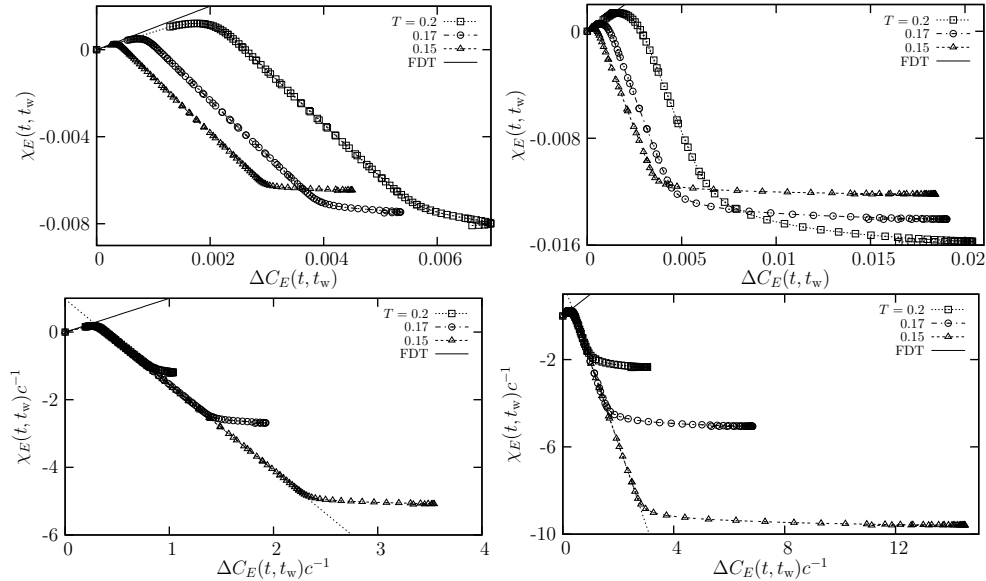


FIG. 5.15 – En haut : Représentation du FDT pour  $\nu_t = 0.7$  (gauche) et  $1.7$  (droite) pour trois températures différentes. En bas : même figure mais avec les axes rééchelonnés par le facteur  $1/c$ ; des régressions linéaires restreintes à la partie linéaire de chaque courbes donnent des pentes de  $-2.55(2)$  et  $-3.77(5)$  respectivement.

Notre estimation ci-dessus ne nous permet pas de déterminer le comportement précis de la représentation graphique du FDT aux alentours du régime de quasi-équilibre. Néanmoins, le fait que  $\chi_E$  atteigne des valeurs de l'ordre de  $c$  suggère un rééchelonnage des deux axes par un facteur  $c^{-1}$ . La figure 5.15 indique qu'il existe une représentation limite au fur et à mesure que  $c$  devient petit pour  $\nu_t$  constant. Ceci décrit le régime initial de quasi-équilibre ainsi que le changement de comportement vers les valeurs négatives

de  $\chi_E$ . Dans le second régime, la représentation graphique correspond à des lignes droites avec des pentes négatives dont la valeur est de l'ordre de un. Afin d'expliquer ce régime, il suffit de considérer  $t$  et  $t_w$  appartenant à un même palier. Ceux-ci sont petits comparés aux échelles de temps gouvernant les paliers suivants de la dynamique ( $k = k_t + 1$ ) et on peut linéariser l'évolution de  $C_E(t, t_w)$  pour les deux temps. Ceci peut ensuite donner une dépendance linéaire en  $t - t_w$  de  $\Delta C_E(t, t_w) = C_E(t, t) - C_E(t, t_w)$ . Combiné avec une relation linéaire équivalente pour  $\chi_E \propto (t - t_w)/t$ , la représentation du FDT pourrait ensuite être une ligne droite comme on l'observe sur nos données numériques. En calculant les préfacteurs dominants de  $t - t_w$  pour  $\Delta C_E$  et  $\chi_E$ , on peut prédire que le FDR associé à l'énergie dans ce régime vérifie la relation

$$X_E = -(k_t + 1) \left[ \frac{\overline{\Gamma d}}{\overline{\Gamma} \bar{d}} - \left( \frac{\overline{d^2}}{\bar{d}^2} - 1 \right) \right]^{-1}. \quad (5.67)$$

Les moyennes ici sont des moyennes sur les distributions de tailles de domaines,  $\Gamma(d)$  est le taux de relaxation de la taille des domaines  $d$  [163] et toutes les quantités sont évaluées au début du palier en cours.

La valeur numérique de (5.67) peut être évaluée de manière relativement simple pour les premiers paliers. Pour  $k_t = 0$ , il y a seulement un taux non nul,  $\Gamma(2)$ . Il suit que  $\overline{\Gamma d}/\overline{\Gamma} = 2$ , et en évaluant les moments restants de  $\bar{d}$  et  $\overline{d^2}$  de  $P_0(d)$ , on obtient la prédiction  $X_E = -2.54 \dots$  en parfait accord avec la valeur  $X_E = -2.55(2)$  obtenue à partir de nos données numériques présentées sur la figure 5.15.

Pour  $k_t = 1$  on peut prédire de manière similaire le FDR en utilisant le fait que  $\Gamma(3) = 2c^2/3$  et  $\Gamma(4) = c^2/4$  [163] on obtient la valeur de  $X_E = -3.79 \dots$ , une nouvelle fois en parfait accord avec notre estimation numérique  $X_E = -3.77(5)$ .

Dans la limite « paste-all », où  $\Gamma(d)$  est seulement significatif pour les plus petits domaines, on a  $\overline{\Gamma d}/\overline{\Gamma} = d_{\min}$  et par conséquent le FDR de l'énergie dans ce régime est  $X_E = -(k_t + 1)/[1 - \exp(-\gamma)]$  et ainsi augmente linéairement avec l'index du palier de la dynamique. Cette dépendance se produit parce que les échelles de temps augmentent en suivant la loi  $c^{-k_t-1}$  et, au fur et à mesure que  $k_t$  croît.

Ci-dessus, nous avons discuté le régime de quasi-équilibre se produisant au début de chaque représentation du FDT ainsi que de la ligne droite donnant un FDR négatif  $X_E$ . Puisque la hauteur de la représentation graphique suit la loi  $\chi_E(t, 0) \sim c^{1-at}$  et que  $X_E$  est de l'ordre de un, cette partie s'étend seulement d'une petite quantité  $\sim c^{1-at}$  du même ordre le long de l'axe  $C_E$ . Dans le troisième régime restant,  $X_E$  s'annule pour  $c \rightarrow 0$  comme nous l'avons expliqué ci-dessus. Plus précisément, ce régime peut être divisé en sous-sections où le FDR suit la loi  $X_E \sim c$ ,  $X_E \sim c^2$ , etc jusqu'à  $c^{k_t+1}$  comme  $t_w$  évolue de manière décroissante à travers les différents paliers de la dynamique. Afin de s'en convaincre, rappelons que  $X_E = -(\partial\chi_E/\partial t_w)/(\partial C_E/\partial t_w)$ . Le numérateur est égal à  $-\partial\chi_E/\partial t_w = \chi_E(t, 0)/t$  d'après (5.64) qui s'échelonne comme  $c^{1-at+(k_t+at)} = c^{1+k_t}$ . Pour les fonctions de corrélation, nous n'avons pas de résultat explicite qui interpole les différents paliers mais il semble raisonnable de supposer une dépendance faible avec  $n(t_w)$ . Cela nous donne ensuite l'estimation de  $\partial C_E/\partial t_w \sim (\partial/\partial t_w)n(t_w)$  qui d'après (4.39) s'échelonne comme  $c^{k_w+1}$  au premier ordre. En rassemblant ces différents résultats nous avons  $X_E \sim c^{k_t-k_w}$  et ainsi s'échelonne comme  $\sim c, c^2, \dots, c^{k_t+1}$  comme nous l'avons affirmé. Le cas où  $t_w$  est encore dans le même palier que  $t$  ( $k_w = k_t$ ) est inclus et donne un FDR d'ordre un comme nous l'avons discuté ci-dessus.

### 5.3.3 Observables non-locales

Dans les sous-sections précédentes, nous avons trouvé que les corrélations pour les observables locales et globales ont des valeurs d'ordre un et montrent une structure en paliers indiquant une séparation de la dynamique en différentes étapes (dans le régime de croissance de domaines irréversible). Les susceptibilités pour les variables locales et globales diffèrent plus fortement : pour le cas local,  $\chi_0$  est toujours positive et de l'ordre de  $c$  et le FDR local est positif et de l'ordre de  $c/n^2(t_w)$  (voir la discussion à la fin de 5.3.1). Par contre, la susceptibilité globale est négative sauf sur la partie initiale de  $O(c)$  et le FDR  $X_E$  associé est négatif avec des valeurs de l'ordre de un avant de chuter à zéro (plus précisément  $O(c)$ ,  $O(c^2)$ , ...) dans la partie finale de la représentation graphique. Naturellement, la question qui se pose est de savoir comment ces deux résultats sont reliés les uns aux autres.

En se fiant à notre analyse du modèle FA, nous avons dans un premier temps utilisé des observables avec les composantes de Fourier de l'énergie. Celles-ci donnent malheureusement des représentations graphiques passablement compliquées à interpréter. De plus la limite des petits vecteurs d'ondes ne donne pas un accès direct aux quantités locales. A la place, nous avons considéré les fonctions de corrélation et susceptibilités

$$C_\ell(t, t_w) = \sum_r e^{-r^2/2\ell^2} C_r(t, t_w), \quad (5.68)$$

$$\chi_\ell(t, t_w) = \sum_r e^{-r^2/2\ell^2} \chi_r(t, t_w). \quad (5.69)$$

Au fur et à mesure que  $\ell$  passe de 0 à  $\infty$ , on peut alors directement interpoler entre observables locales ( $\ell = 0$ ) et observables globales ( $\ell = \infty$ ). Avant de s'intéresser à ces fonctions dépendantes de  $\ell$ , on va d'abord se focaliser sur les termes de ces fonctions, c'est-à-dire les fonctions  $C_r$  et  $\chi_r$ .

#### Fonction de corrélation $C_r(t, t)$

Le comportement des fonctions de corrélation à temps égaux  $C_r(t, t)$  est facile à prédire dans le régime de croissance irréversible. En sommant la probabilité d'avoir un, deux spin(s) haut(s) le long des domaines, on obtient

$$C_r(t, t) = \langle n_i(t)n_{i+r}(t) \rangle - n^2(t) \quad (5.70)$$

$$= n(t) \left[ -n(t) + \delta_{r,0} + P_k(r) + \sum_d P_k(d)P_k(r-d) + \dots \right]. \quad (5.71)$$

Il est facile d'évaluer cette relation par une convolution numérique étant donné que l'on connaît  $P_k(d)$ ; Seuls les quelques premiers termes sont nécessaires puisque le terme de convolution d'ordre  $m$  est non nul seulement pour  $r \geq md_{\min}(t) = m(2^k + 1)$ . Le résultat de ce calcul est donné sur la figure 5.16 et donne un très bon accord avec les données numériques. Le régime initial négatif pour  $0 < r < d_{\min}(t)$  a lieu parce qu'aucun spins hauts n'existe pour ces distances. Cette forte répulsion à courte portée se traduit par la présence d'oscillations dans la corrélation pour les plus grandes valeurs de  $r$ , impliquant de faibles anti-corrélations pour certaines distances. Dans la limite « paste-all », on utilise le fait que la somme infinie de convolutions de l'équation (5.71)

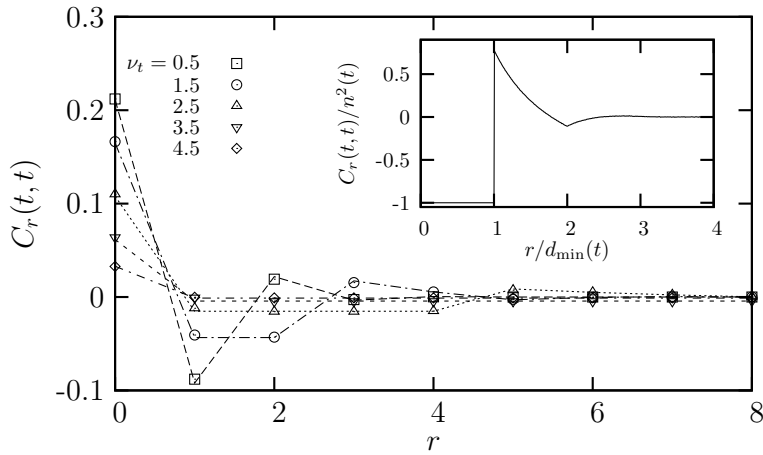


FIG. 5.16 – Fonctions de corrélation non-locales  $C_r(t, t)$  provenant des simulations (symboles) pour différentes valeurs de  $\nu_t$ . Celles-ci sont en accord avec les prédictions de la croissance de domaines irréversible (lignes pointillés). Encart : même quantité dans le régime « paste-all », d'après l'équation (5.72).

devient une simple suite géométrique en utilisant la transformée de Laplace. Le résultat est proportionnel à  $\exp(\text{Ei}(s))$ , et en inversant la transformée, on obtient en terme de fonctions (4.38)

$$\frac{C_r(t, t)}{n^2(t)} = \mathcal{H}(r/d_{\min}(t), 1), \quad \mathcal{H}(x, 1) = -1 + e^\gamma \sum_{l \geq 1} \frac{1}{l!} f_l(x). \quad (5.72)$$

Une représentation graphique de cette fonction est donnée sur la figure 5.16 (dans l'encart) et montre clairement qu'une petite partie négative apparaît, par exemple, aux alentours de  $x = 2$  en dehors de la « zone de répulsion principale »  $0 < x < 1$ .

### Fonction de corrélation $C_r(t, t_w)$

**Cas où  $r < 0$**  Les fonctions de corrélation à deux temps

$$C_r(t, t_w) = \langle n_{i+r}(t)n_i(t_w) \rangle - n(t)n(t_w) \quad (5.73)$$

sont plus difficiles à déterminer mais peuvent encore être obtenues d'une manière relativement simple pour  $r < 0$ . La survie d'un spin haut au site  $i + r$  du temps  $t_w$  au temps  $t$  dépend seulement de la distribution des longueurs des domaines à gauche de ce site. En particulier, il ne dépend pas de la présence d'un spin au site  $i$  (à droite de  $i + r$ ) au temps  $t_w$ . Puisque la probabilité de survie globale d'un spin haut est seulement  $n(t)/n(t_w)$ , cela implique que  $\langle n_{i+r}(t)n_i(t_w) \rangle = [n(t)/n(t_w)]\langle n_{i+r}(t_w)n_i(t_w) \rangle$  ou en terme de  $C_r(t, t_w)$ ,

$$\frac{C_r(t, t_w)}{n(t)n(t_w)} = \frac{C_r(t_w, t_w)}{n^2(t_w)}, \quad \text{pour } r < 0. \quad (5.74)$$

La prédiction est très bien vérifiée par nos résultats numériques comme le montre la figure 5.17. Elle montre que pour différentes valeurs de  $r$  négatives, la partie gauche de l'équation (5.74) est indépendante de  $t$  et dépend de  $t_w$  de la façon prédite.

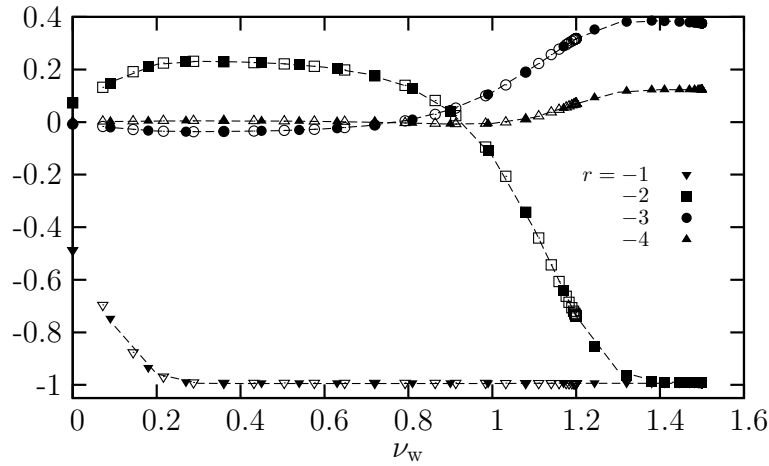


FIG. 5.17 – Fonction de corrélation non-locale  $C_r(t, t_w)/[n(t)n(t_w)]$  représentée en fonction de  $\nu_w$  pour différentes valeurs de  $r$  négatives. Symboles : résultats des simulations pour  $T = 0.15$ , pour une valeur constante de  $\nu_t = 1.2$  (symboles ouverts) et  $\nu_t = 1.5$  (symboles fermés). Lignes pointillées : prédiction théorique en terme de corrélation à temps égaux,  $C_r(t_w, t_w)/n^2(t_w)$ , déduite de l'équation (5.74).

**Cas où  $r > 0$**  Pour les valeurs positives de  $r$ , on ne peut pas utiliser ces arguments simples. Néanmoins, on peut encore calculer  $C_r(t, t_w)$  dans le régime « paste-all ». Ceci implique de garder une trace des domaines qui, à partir du temps  $t_w$ , ont été transformés en domaines plus grands au temps  $t$  [163]. On trouve alors les lois d'échelles suivantes :

$$\frac{C_r(t, t_w)}{n(t)n(t_w)} = \mathcal{H}(x, \theta), \quad x = \frac{r}{d_{\min}(t_w)}, \quad \theta = \frac{n(t_w)}{n(t)}. \quad (5.75)$$

La fonction d'échelle  $\mathcal{H}$  peut être calculée explicitement dans l'intervalle  $0 \leq x \leq 3$  et  $1 \leq \theta \leq 3$ . On trouve alors le résultat suivant

$$\begin{aligned} \mathcal{H}(x, \theta) = & -1 + e^\gamma \frac{\theta}{x} \left\{ 1 - \frac{\Theta(\theta - x)}{x} \right. \\ & + \Theta(x - 2) \left[ -\frac{x-1}{x} \ln(x-1) + 1 - \frac{2}{x} \right] \\ & + \Theta(x - \theta - 1) \left[ \frac{x-1}{x} \ln \left( \frac{(x-\theta)(x-1)}{\theta} \right) - \frac{x-\theta-1}{x-\theta} \right] \\ & + \Theta(x - 2\theta) \left[ \frac{1}{x} \ln \left( \frac{x-\theta}{\theta} \right) + \frac{2}{x} - \frac{1}{x-\theta} \right] \\ & + \Theta(\theta - x - 1) \frac{1}{x} \ln \left( \frac{\theta}{(x+1)(\theta-x)} \right) \\ & \left. + \Theta(\theta - 2x) \frac{1}{x} \ln \left( \frac{2(\theta-x)}{\theta} \right) \right\}. \quad (5.76) \end{aligned}$$

Il est à noter que pour les distances négatives, le rééchelonnage est indépendant de  $t$  d'après (5.74) :  $\mathcal{H}(-x, \theta) = \mathcal{H}(-x, 1)$  et est dû à la symétrie spatiale de la corrélation à



temps égaux ce qui est identique à  $\mathcal{H}(x, 1)$  d'après (5.72). On a représenté  $\mathcal{H}(x, \theta)$  pour les valeurs de  $x$  positives sur la figure 5.18 pour différentes valeurs de  $\theta$  en les comparant avec les données provenant des simulations de la dynamique « paste-all ». On peut voir

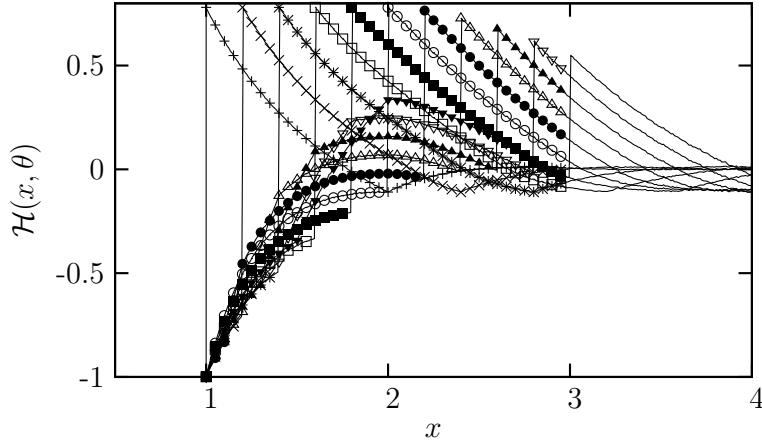


FIG. 5.18 – Fonction d'échelle  $\mathcal{H}(x, \theta)$  pour les fonctions de corrélation non-locales dans le régime « paste-all ». Les courbes sont données pour  $\theta = 1, 1.2, \dots, 3$  de gauche à droite. Lignes : simulations pour le régime « paste-all » ; Symboles : prédiction analytique (5.76).

que les fonctions de corrélation à deux temps ont une structure spatiale assez riche qui provient des différentes longueurs d'échelles  $d_{\min}(t_w)$  et  $d_{\min}(t)$ . La zone d'exclusion pour  $r < d_{\min}(t_w)$  ( $x < 1$ ) reste présente à temps  $t$  plus grand. Des distances plus grandes  $r$  peuvent distinguer des spins à deux temps différents  $t_w$  et  $t$  ( $\mathcal{H} > -1$ ), mais les corrélations deviennent seulement positives au-delà de la longueur  $r = d_{\min}(t)$  ( $x = \theta$ ). Les résultats de nos simulations dans les premiers paliers (5.19) suivent qualitativement les tendances prédites; les paliers suivants devront, de manière évidente, être pris en compte pour avoir un meilleur accord avec la limite « paste-all » pour les grandes valeurs de  $k_w$  et  $k_t$ .

### Susceptibilité non-locale $\chi_r(t, t_w)$

Maintenant, on va s'intéresser à la susceptibilité non-locale  $\chi_r(t, t_w)$ . Le cas des  $r$  négatifs est une nouvelle fois plus simple :  $\chi_r(t, t_w)$  doit s'annuler. Ceci est dû au fait que l'évolution du spin  $n_{i+r}(t)$  est seulement affecté par les spins à sa gauche. En particulier, ce spin n'est pas perturbé par un champ appliqué au site  $i > i + r$ . Par contre, pour les valeurs positives de  $r$ ,  $\chi_r(t, t_w)$  ne s'annulera pas mais plusieurs effets concurrents vont gouverner le signe et l'amplitude de cette fonction rendant les calculs compliqués. Sur la figure 5.20, nous avons représenté certains de nos résultats pour  $\chi_r(t, t_w)$ . Sur la figure 5.21, nous avons représenté cette fois-ci l'exposant  $\alpha_r$  obtenu à partir de régression en utilisant la loi d'échelle  $\chi_r(t, 0) \sim c^{\alpha_r}$  pour des valeurs de  $\nu_t$  fixées par analogie avec la figure 5.14. Considérons d'abord le cas  $r = 1$  et une configuration locale de spins  $(n_{-1}, n_0, n_1) = (1, 0, 1)$  au temps  $t_w = 0$  quand le champ est branché au site 0. Celui-ci va augmenter les chances de  $n_0$  d'être en position haute, après un temps  $\sim c^{-1}$ , et par conséquent augmenter les chances de  $n_1$  d'être en position

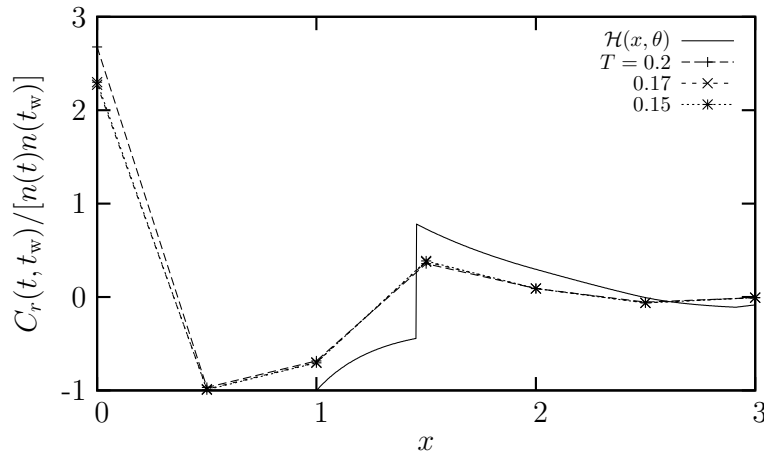


FIG. 5.19 – Fonctions de corrélation non-locales  $C_r(t, t_w)$  obtenues à partir des simulations pour  $\nu_t = 1.5$  et  $\nu_w = 0.5$  pour trois températures différentes. Les axes sont les mêmes que la figure 5.18, montrant que les corrélations s'échelonnent avec la variable  $n(t)n(t_w)$  en fonction de la distance rééchelonnée  $x = r/d_{\min}(t_w)$ . La ligne en traits pleins représente la prédiction « paste-all » pour la limite des grandes valeurs de  $\nu_w$  et  $\nu_t$ .

basse. La contribution résultante à  $\chi_1(t, 0)$  est un saut aux alentours de  $t = c^{-1}$  avec un signe négatif et une amplitude d'ordre un. Si le spin haut suivant à gauche de  $n_0$  se trouve plus loin, un effet similaire va se produire avec toutefois un délai plus long car un front de spins hauts a besoin de se propager. Globalement, cela donnera une suite de sauts négatifs dans  $\chi_1(t, 0)$  centrés autour de  $t = c^{-1}$ ,  $c^{-2}$ , etc. comme cela était déjà le cas dans  $\chi_E(t, 0)$ . Pour des valeurs constantes de  $\nu_t$ , le rééchelonnage avec  $c$  suit la loi  $\sim c^{1-\alpha t}$  (5.65). Ceci est en accord raisonnable avec les données de la figure 5.21.

Pour  $r = 2$ , un argument basé sur les configurations initiales  $(n_{-1}, n_0, n_1, n_2) = (1, 0, 0, 1)$  suggère une structure similaire mais avec le saut autour de  $t = c^{-1}$  absent, donnant ainsi la loi d'échelle  $\chi_2(t, 0) \sim c^{2-\nu t}$  pour  $\nu_t < 2$  (et par la suite  $\sim c^{1-\alpha t}$ ). Cette prédiction est une nouvelle fois en accord avec les données numériques de la figure 5.21. Une étude plus approfondie révèle néanmoins que  $\chi_2(t, 0)$  est en fait *positive* pour  $\nu_t \lesssim 0.8$ . Le changement de signe qui rend difficile la mesure de l'exposant  $\alpha_r$ , n'est pas considéré dans nos arguments.

Pour  $r = 3$ , ce problème devient encore plus prononcé. En fait,  $\chi_3(t, 0)$  est positif pour l'intervalle que l'on peut explorer (figure 5.20). La contribution dominante pour  $t < c^{-3}$  est dans ce cas, un effet *entre* les domaines : en commençant de la configuration  $(n_{-1}, n_0, n_1, n_2, n_3) = (1, 0, 1, 0, 1)$ , un champ au site 0 augmentera la vitesse de disparition des domaines formés par les trois premiers spins. Ainsi,  $n_3$  va survivre plus longtemps donnant une contribution positive à  $\chi_3(t, 0)$ . L'échelle de temps  $t \sim c^{-1}$  sur laquelle ce terme devient important est donnée par le taux donnant la disparition du premier domaine. On peut s'attendre alors à une loi d'échelle  $\chi_3(t, 0) \sim c^{1-\alpha t}$  pour  $\nu_t < 1$ . En fait, la fonction d'échelle pertinente, qui pour les chaînes courtes peut être calculée de manière explicite, évolue de manière quadratique pour des arguments petits. Ainsi on aura  $\chi_3(t, 0) \sim c^{2(1-\alpha t)}$  en très bon accord avec nos données numériques. (figure 5.21). Il n'est toutefois pas évident pour nous de savoir comment prendre en

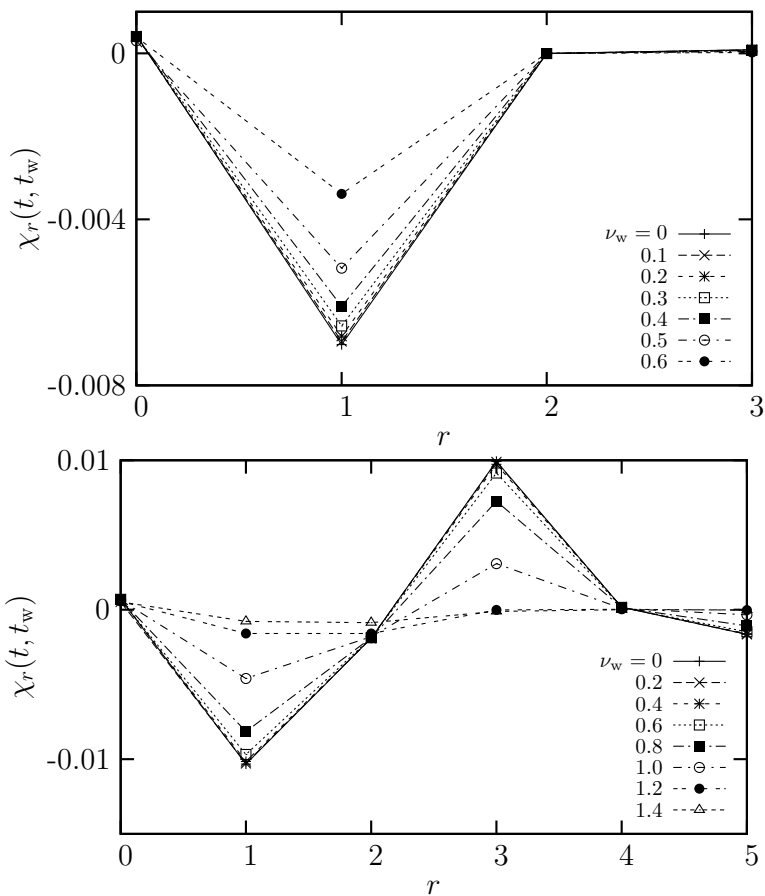


FIG. 5.20 – Susceptibilités non-locale mesurées dans nos simulations à  $T = 0.15$  et pour  $\nu_t = 0.7$  (en haut) et  $\nu_t = 1.5$  (en bas).  $\chi_r(t, t_w)$  est représenté en fonction de  $r$  pour différentes valeurs de temps d'attentes comme cela est indiqué dans la légende.

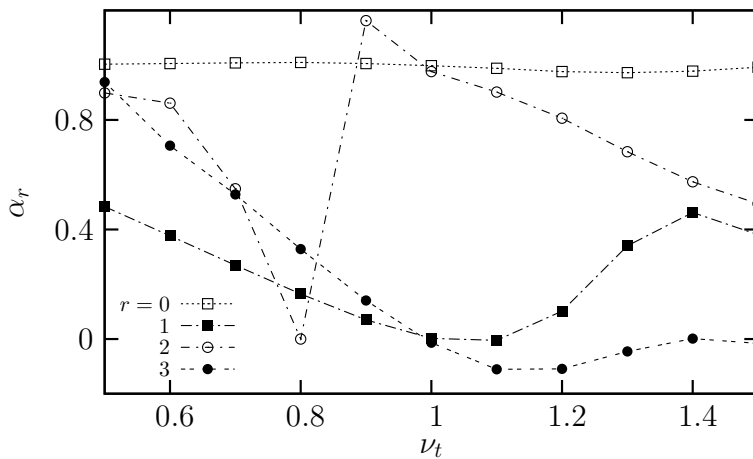


FIG. 5.21 – Exposant d'échelle  $\alpha_r$  obtenu à l'aide de régression de nos données de simulation en se basant sur la relation  $\chi_r(t, 0) \sim c^{\alpha_r}$  pour des valeurs de  $\nu_t$  fixes. L'exposant est représenté en fonction de  $\nu_t$  pour différentes valeurs de  $r$  comme indiqué dans la légende.

compte des effets de ce type afin d'avoir une prédiction globale des lois d'échelle de  $\chi_r(t, 0)$  pour les petites valeurs de  $c$ . De plus, l'inclusion de la dépendance de  $\chi_r(t, t_w)$  avec  $t_w$  n'est pas triviale : pour  $k_t = 0$  (figure 5.20 en haut) un terme proportionnel à  $(1 - t_w/t)$  est suffisant pour bien décrire les données, alors que pour  $k_t = 1$  (figure 5.20 en bas), ceci n'est plus le cas.

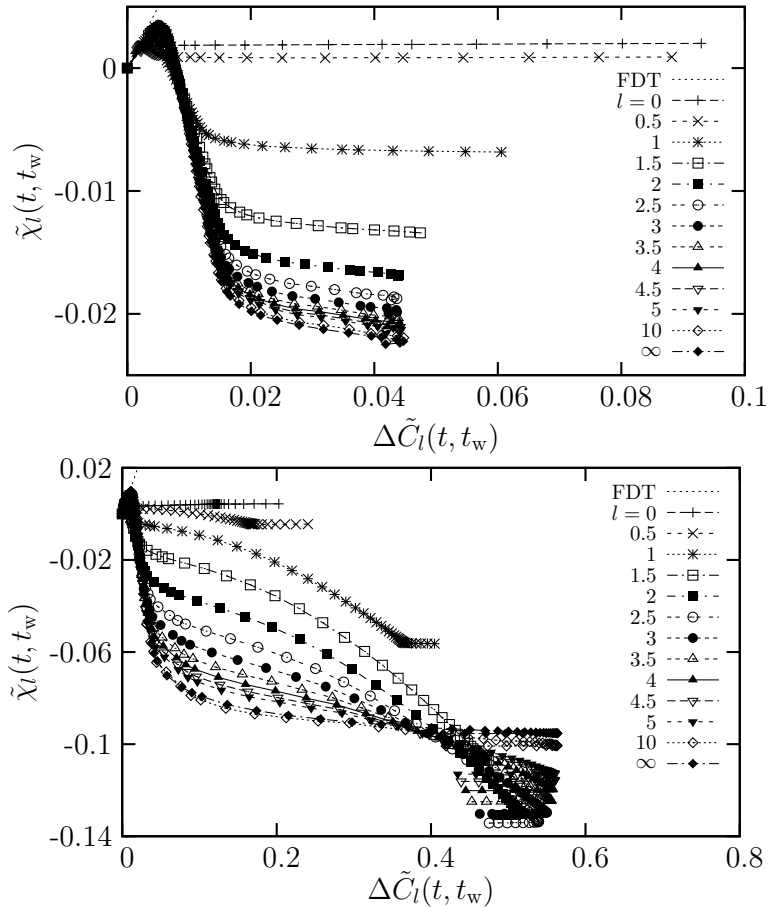


FIG. 5.22 – Représentation normalisée du FDT pour les observables gaussiennes (Éq. 5.69) pour  $T = 0.15$  et  $\nu_t = 0.5$  (en haut),  $\nu_t = 1.5$  (en bas). La distance  $\ell$  est donnée dans la légende.

### Cas des observables non-locales gaussiennes

Finalement, on montre sur la figure 5.22 les représentations graphiques du FDT pour les observables dépendantes de  $\ell$  définies par (5.69). Celles donnent une interpolation entre les limites locales ( $\ell = 0$ ) et globales ( $\ell \rightarrow \infty$ ). Pour les échelles de temps considérées, les longueur d'échelle dynamiques (taille typique des domaines) sont assez petites pour que l'on atteigne la limite globale pour des valeurs de  $\ell$  relativement faibles. Par ailleurs, la limite locale  $\ell = 0$  peut devenir singulière pour les petites valeurs de  $c$ . En effet,  $\chi_E(t, t_w) = \sum_r \chi_r(t, t_w)$ . On sait que pour  $t_w = 0$  et  $\nu_t$  fixe, cette quantité va comme  $c^{1-a_t}$  pour  $c \rightarrow 0$ . Il doit y avoir donc une ou plusieurs valeurs de  $r$  pour lesquelles  $\chi_r(t, 0)$  suit la même loi d'échelle. Mais ensuite, ces valeurs domineront la

somme sur  $r$  dans  $\chi_\ell(t, 0)$ . En particulier, elles domineront toujours le terme local ( $r = 0$ ) dont la contribution est  $O(c)$ . Ainsi, pour toutes les valeurs de  $\ell$  différentes de zéro, on s'attend à  $\chi_\ell(t, 0) \sim c^{1-at}$  alors que pour  $\ell = 0$ , la loi d'échelle est  $\chi_{\ell=0} \sim c$ . En admettant que des arguments similaires s'appliquent aux quantités à deux temps  $\chi_\ell(t, t_w)$ , les représentations graphiques du FDT pour des valeurs suffisamment faibles de  $c$  vont transiter effectivement de manière discontinue de la relation locale pour  $\ell = 0$  à un comportement dominé par les effets non-locaux pour  $\ell > 0$ .

### 5.3.4 Cas des dimensions supérieures

Le modèle East est généralisable pour des dimensions  $d > 1$  en autorisant chaque spin à être facilité par un de ses voisins dans chacune des dimensions. Par exemple, pour  $d = 3$ , on obtient le modèle « North-East-Front (NEF) » qui a notamment, déjà été étudié numériquement à l'équilibre [149].

Dans le cas d'une dynamique hors-équilibre, ce modèle présente aussi une énergie ayant une structure en paliers ayant les mêmes échelles de temps que le modèle East. Par contre, les hauteurs des différents paliers est plus basse. En effet, puisque la dimension du système est plus grande, le nombre de manière pour faciliter un spin augmente.

Nous avons réalisé une étude de la violation du FDT dans ce modèle que nous présentons sur la figure 5.23 pour l'observable locale. On voit clairement apparaître,

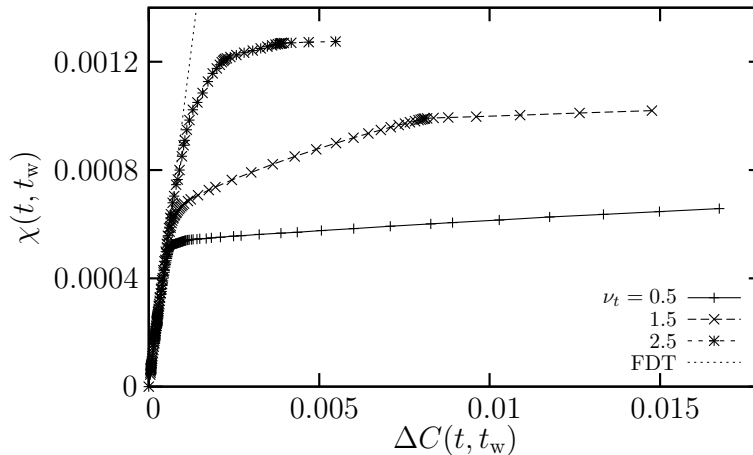


FIG. 5.23 – Représentation graphique du FDT pour les observables locales dans l'anneau 3D du modèle East, pour  $T = 0.15$  et  $\nu_t = 0.5, 1.5, 2.5$  (de bas en haut). Comme en  $d = 1$ , la représentation graphique du FDT consiste en des segments approximativement droits dont le nombre augmente avec  $t$  (voir la figure 5.8).

tout comme pour le modèle East, une structure en segments de droite. Les observations qui nous avaient conduites dans la sous-section 5.3.1 à conclure que l'on pouvait définir une température effective pour chaque relaxation semblent être encore vraies en  $d = 3$ .

## 5.4 Conclusion

Nous avons étudié dans ce chapitre la violation du FDT de deux modèles à contraintes cinétiques (KCM's) : le modèle de Fredrickson-Andersen (FA) et le modèle East. Nous

avons analysé en particulier les fonctions de corrélation et de réponse dans leur régime de vieillissement après une trempe à basse température. Nous avons ainsi pu déterminer les rapports fluctuation-dissipation (FDR's). Les observables globales locales ont été considérées ainsi que les observables ayant des modes de Fourier et les observables gaussiennes nous permettant toutes les deux d'interpoler entre les deux cas limites précédents.

Dans le modèle FA, avec sa dynamique effective de défauts diffusants et coagulants, un scénario émerge : le FDR pour des valeurs de  $t \gg t_w$  est *négatif*. Sa valeur dépend seulement de la dimension  $d$  : si  $d$  est supérieure à la dimension critique supérieure  $d_c = 2$ , on aura  $X^\infty = -3$  alors que  $X^\infty = -3\pi/(6\pi - 16)$  en  $d = 1$ . La raison physique de ce signe négatif est une conséquence directe de la nature activée de la dynamique. En fait, le champ conjugué aux observables étudiées dans cette thèse est la température. Ainsi, quand on applique la perturbation afin de mesurer la réponse, on augmente légèrement la température. Si cette perturbation en température n'aurait comme conséquence que d'augmenter la concentration en défauts à l'équilibre, dans le cas d'un système hors-équilibre elle va accélérer la décroissance de l'énergie. Le FDR a été déterminé pour toutes les échelles de longueur même pour l'observable locale où la mesure est très difficile car la partie négative de la réponse est dominée par des contributions de quasi-équilibre. Ce qui est encore plus étonnant, c'est que la représentation graphique du FDT dans le cas de l'énergie est une ligne droite quasiment linéaire pour ( $d = 1$ ) et est exactement une ligne droite ( $d > 2$ ) de pente  $X^\infty$ .

Le modèle East a un comportement plus coopératif que le modèle FA et par conséquent une violation du FDT beaucoup plus complexe. Pour l'observable locale, le FDR  $X_0(t, t_w)$  est toujours positif mais d'amplitude faible de l'ordre de  $c/n^2(t)$ , où  $c$  est la concentration en défauts à l'équilibre. Dans la limite « paste-all » des domaines de grandes tailles qui correspondent à la limite des temps longs dans le régime de vieillissement, nous trouvons une intrigante similarité avec les prédictions champ moyen des verres de spins : une hiérarchie continue d'échelles de temps de relaxation donne une représentation graphique du FDT qui est effectivement composée d'une infinité de segments de droite. Dans le cas de l'observable globale, on trouve comme dans le cas du modèle FA, un FDR négatif. Celui-ci a une valeur d'ordre un et peut-être prédit théoriquement. Les observables sondant la dynamique sur des échelles de longueur  $\ell$  intermédiaires nous ont permis d'interpoler entre les cas locaux et globaux nous permettant d'affirmer que les effets non-locaux vont dominer pour  $\ell > 0$ .

De plus, nous avons représenté ici des représentations graphiques correctes du FDT puisque les différentes observables sont paramétrées par  $t_w$  et non par  $t$  comme cela était le cas des précédentes études. La plupart de nos résultats numériques ont été confirmés par les des calculs théoriques. Nous avons montré aussi que nos résultats sont généralisables pour des dimensions supérieures.



# Conclusion

---

Caractériser et comprendre la dynamique vieillissante des systèmes vitreux reste un challenge pour les physiciens. Des travaux récents ont montré que cette dynamique était hétérogène à l'approche de la transition vitreuse. Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés à étudier une dynamique vitreuse hétérogène à l'aide de systèmes modèles : les modèles à contraintes cinétiques (KCM's). Ces modèles ont l'avantage de posséder les caractéristiques de la dynamique vitreuse (hétérogène, activée, . . .) tout en ayant une formulation simple. Nous avons ainsi pu mesurer le temps de vie de l'hétérogénéité dynamique à l'équilibre, ainsi que la violation du théorème fluctuation-dissipation. Nous avons aussi caractérisé la dynamique vieillissante de nos modèles et montré que l'on peut établir des relations avec des dynamiques stochastiques de type marche aléatoire. La plupart de nos résultats ont été confirmés par des calculs en théorie des champs ou des résultats exacts obtenus en  $d = 1$ .

La mesure du temps de vie de l'hétérogénéité dynamique à l'équilibre a été motivée par des travaux expérimentaux. Si la plupart des expériences ont trouvé que ce temps de vie était comparable au temps de relaxation du système étudié  $\tau_\alpha$ , une expérience a montré que lorsqu'on se trouve très proche de la transition vitreuse, ce temps de vie peut augmenter de manière spectaculaire. Nous nous sommes intéressés à reproduire, à l'aide de simulations numériques ce type d'expérience afin de comprendre l'origine de ce phénomène. Nous avons observé pour les systèmes vitreux fragiles une augmentation du temps de vie de l'hétérogénéité dynamique par rapport au temps de relaxation  $\tau_\alpha$  du système lorsqu'on s'approche de la transition vitreuse. Si de manière qualitative, nous sommes arrivés à reproduire le phénomène observé dans les expériences de photobleaching d'Ediger, nos résultats diffèrent au niveau quantitatif. Ediger et *al.* trouve une augmentation du temps de vie algébrique avec un exposant  $\xi = 2$ , nous trouvons dans nos systèmes modèles  $\xi = 0.06$ . Nous avons montré toutefois que cette augmentation est liée à l'existence d'un découplage entre le temps de vie de l'hétérogénéité dynamique et le temps de relaxation  $\tau_\alpha$ . Nous avons aussi déterminé un vecteur d'onde  $q^*$  définissant l'échelle de longueur séparant la dynamique homogène et la dynamique hétérogène.

Si les KCM's ont fait l'objet de nombreuses études à l'équilibre, il en existe beaucoup moins concernant leur régime de vieillissement. Nous nous sommes donc intéressés à caractériser le régime de vieillissement de deux KCM's : le modèle de Fredrickson-Andersen (FA) modélisant les verres forts et le modèle East modélisant les verres fragiles. Nous avons étudié en détail leur dynamique microscopique, déterminé les échelles de longueur et les échelles des différents processus microscopiques qui gouvernent leur dynamique. Nous avons ainsi pu déterminer les distributions de taille de domaines de chacun de ces modèles de manière analytique et numérique. À partir de celles-ci, il nous



a été facile de trouver la dépendance temporelle de l'énergie de ces modèles. Nous avons ainsi montré que dans le modèle FA, l'énergie décroît de manière algébrique avec un exposant  $1/2$  dans le régime de vieillissement alors que dans le modèle East, à temps court, on observe une succession de paliers séparés par des relaxations chaque fois que la variable  $\nu_w = T \ln t_w$  est entière et qu'à temps long, cette décroissance devient algébrique avec un exposant  $T \ln 2$ . Dans chacune de ces limites, des approximations peuvent être faites afin de mener des calculs analytiques. Ainsi, à temps court, nous avons défini le régime de croissance de domaines irréversible où nous avons pu déterminer l'expression analytique de l'énergie pour les premiers paliers de la dynamique ainsi que sa dépendance avec la température qui montre un parfait accord avec les données numériques. Dans l'autre limite, là où l'énergie décroît algébriquement, nous avons défini le régime « paste-all » et montré qu'il correspondait à la limite asymptotique du régime de vieillissement. Nous avons aussi étudié différentes observables dans le régime de vieillissement du modèle FA. Nos résultats ont montré l'apparition d'un régime sous-diffusif dont on a caractérisé les échelles de longueur et de temps. Nous avons pu établir des analogies avec un modèle de marcheurs aléatoires (ACTRW).

Une fois le régime de vieillissement de nos modèles caractérisé, nous avons pu mesurer la violation du théorème fluctuation-dissipation. Nos mesures de susceptibilité obtenues par les nouvelles méthodes numériques « sans champ » ont permis d'obtenir la susceptibilité paramétrée par  $t_w$  ce qui nous assure une mesure directe du rapport fluctuation-dissipation (FDR)  $X^\infty(t, t_w)$ . L'étude détaillée des fonctions de corrélation  $C(t, t_w)$  et de réponse intégrée  $\chi(t, t_w)$  a été réalisée permettant de déterminer différentes lois d'échelles pour chacune de ces deux observables sur différentes échelles de longueur. D'une manière étonnante, nous obtenons dans le modèle FA une valeur *négative* pour le FDR. Si dans le cas des observables locales, cette mesure reste difficile, la représentation graphique du FDT se résume à une droite de pente négative dans le cas des observables globales avec  $X^\infty \approx -3.3$ . Ce signe négatif est une conséquence directe de la nature activée de la dynamique. Cette valeur du FDR est la même quelle que soit l'échelle de longueur observée. De plus, pour  $d > d_c = 2$ , ce FDR reste négatif est égal à  $-3$ . Ces résultats ont tous été confirmés par des calculs analytiques. Dans le cas modèle East, bien que la dynamique soit activée, nous avons trouvé pour les observables locales un FDR positif mais très faible. Pour les observables globales, le FDR est négatif. Notre étude de  $X^\infty$  en fonction de l'échelle de longueur nous a permis de conclure que dès que  $\ell > 0$ , les effets non-locaux vont dominer et  $X^\infty$  sera négatif.

Ces différents résultats permettent ainsi de mieux comprendre la dynamique vieillissante des systèmes vitreux. Toutefois de nombreuses questions restent en suspens. Il serait ainsi intéressant de comprendre le rôle joué par  $T_g$  lors de la mesure de temps de vie de l'hétérogénéité dynamique. De la même façon, on pourrait chercher à comprendre l'origine de l'échange ayant lieu entre les régions possédant des dynamiques différentes. Concernant le régime de vieillissement du modèle FA, il reste à déterminer les distributions de pas ainsi que de temps afin d'en donner une description en terme de marches aléatoires dans le cadre de la théorie du Aging Continuous Time Random Walk. Quant à la mesure de la violation du FDT, il serait intéressant d'observer le signe négatif de la réponse sur des systèmes réels. À ce jour aucune expérience n'a mesuré de fonction de réponse négative. On pense toutefois que ces réponses négatives seraient

visibles et mesurables dans des expériences de type compaction granulaire ainsi que dans des liquides type Lennard-Jones à très basse température.

De plus, il serait intéressant de faire une analyse similaire sur des systèmes ayant une coopérativité plus forte comme le modèle FA en  $d = 2$  avec la nécessité d'avoir deux défauts et non plus un seul pour être facilité ou sur d'autres KCM's comme des modèles de gaz sur réseaux (par exemple le modèle de Kob-Andersen [178]).

Enfin, une extension du FDT a récemment été proposée [179] mettant en relation la susceptibilité non-linéaire avec les fonctions de corrélation à quatre points mesurant les fluctuations de la dynamique. On pourrait donc réaliser une analyse analogue à celle proposée ici mais dans le cadre de la réponse non-linéaire, celle-ci étant accessible grâce aux méthodes numériques présentées dans cette thèse.



# Bibliographie

---

- [1] J. P. Hansen and I. R. McDonald. *Theory of Simple Liquids*. Academic Press, 3 edition, 2006.
- [2] K. Binder and W. Kob. *Glassy Materials and Disordered Solids*. World Scientific Publishing Company, 2006.
- [3] P. C. Hohenberg and B. I. Halperin. *Theory of dynamic critical phenomena*. Review Modern Physics **49**, 435–479 (1977).
- [4] M. D. Ediger, C. A. Angell, and S. R. Nagel. *Supercooled Liquids and Glasses*. Journal of Physical Chemistry **100**, 13200–13212 (1996).
- [5] W. Kauzmann. Chemical Review (1948).
- [6] M. H. Cohen and G. S. Grest. *Liquid-glass transition, a free-volume approach*. Physical Review B **20**, 1077–1098 (1979).
- [7] Julian H. G. and Edmund A. D. *Nature of the Glass Transition and the Glassy State*. The Journal of Chemical Physics **28**, 373–383 (1958).
- [8] F. H. Stillinger and T. A. Weber. *Hidden structure in liquids*. Physical Review A **25**, 978–989 (1982).
- [9] A. Angell. *Relaxation in Complex Systems*. Springfield, national technical information service edition, 1984.
- [10] Y. Jung, J. P. Garrahan, and D. Chandler. *Excitation lines and the breakdown of Stokes-Einstein relations in supercooled liquids*. Physical Review E (Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics) **69**, 061205 (2004).
- [11] Y. Jung, J. P. Garrahan, and D. Chandler. *Dynamical exchanges in facilitated models of supercooled liquids*. The Journal of Chemical Physics **123**, 084509 (2005).
- [12] L. Berthier and J. P. Garrahan. *Real space origin of temperature crossovers in supercooled liquids*. Physical Review E **68**, 041201 (2003).
- [13] A. P. Young, editor. *Spin Glasses and Random Fields*. World Scientific Publishing Company, 1998.
- [14] Struik L. C. E. *Physical Aging in Amorphous Polymers and Other Materials*. Amsterdam : Elsevier, 1978.

- [15] C. T. Thurau and M. D. Ediger. *Influence of spatially heterogeneous dynamics on physical aging of polystyrene*. The Journal of Chemical Physics **116**, 9089–9099 (2002).
- [16] P. Lunkenheimer, R. Wehn, U. Schneider, and A. Loidl. *Glassy Aging Dynamics*. Physical Review Letters **95**, 055702 (2005).
- [17] L. Cipelletti and L. Ramos. *Slow dynamics in glassy soft matter*. Journal of Physics : Condensed Matter **17**, R253–R285 (2005).
- [18] L. F. Cugliandolo and J. Kurchan. *Analytical solution of the off-equilibrium dynamics of a long-range spin-glass model*. Physical Review Letters **71**, 173–176 (1993).
- [19] L. F. Cugliandolo and J. Kurchan. *On the out-of-equilibrium relaxation of the Sherrington-Kirkpatrick model*. Journal of Physics A : Mathematical and General **27**, 5749–5772 (1994).
- [20] J. Kurchan and L. Laloux. *Phase space geometry and slow dynamics*. Journal of Physics A : Mathematical and General **29**, 1929–1948 (1996).
- [21] A. Crisanti, F. Ritort, A. Rocco, and M. Sellitto. *Inherent structures and nonequilibrium dynamics of one-dimensional constrained kinetic models : A comparison study*. The Journal of Chemical Physics **113**, 10615–10634 (2000).
- [22] E. Vincent. cond-mat/0603583 (2007).
- [23] R. Bandyopadhyay, D. Liang, H. Yardimci, D. A. Sessoms, M. A. Borthwick, S. G. J. Mochrie, J. L. Harden, and R. L. Leheny. *Evolution of Particle-Scale Dynamics in an Aging Clay Suspension*. Physical Review Letters **93**, 228302 (2004).
- [24] L. F. Cugliandolo, J. Kurchan, and L. Peliti. *Energy flow, partial equilibration, and effective temperatures in systems with slow dynamics*. Physical Review E **55**, 3898–3914 (1997).
- [25] J. Kurchan. *In and out of equilibrium*. Nature **433**, 222 (2005).
- [26] S. Franz, M. Mézard, G. Parisi, and L. Peliti. *Measuring Equilibrium Properties in Aging Systems*. Physical Review Letters **81**, 1758–1761 (1998).
- [27] J. L. Barrat and W. Kob. *Fluctuation-dissipation ratio in an aging Lennard-Jones glass*. Europhysics Letters **46**, 637–642 (1999).
- [28] L. Berthier. *Efficient Measurement of Linear Susceptibilities in Molecular Simulations : Application to Aging Supercooled Liquids*. Physical Review Letters **98**, 220601 (2007).
- [29] A. Crisanti and F. Ritort. *TOPICAL REVIEW : Violation of the fluctuation dissipation theorem in glassy systems : basic notions and the numerical evidence*. Journal of Physics A : Mathematical and General **36**, R181–R290 (2003).

- [30] T.S. Grigera and NE Israeloff. *Observation of Fluctuation-Dissipation-Theorem Violations in a Structural Glass*. Physical Review Letters **83**, 5038–5041 (1999).
- [31] B. Abou and F. Gallet. *Probing a Nonequilibrium Einstein Relation in an Aging Colloidal Glass*. Physical Review Letters **93**, 160603 (2004).
- [32] P. Wang, C. M. Song, and H. A. Makse. *Dynamic particle tracking reveals the ageing temperature of a colloidal glass*. Nature Physics **2**, 526–531 (2006).
- [33] L. Bellon, S. Ciliberto, and C. Laroche. *Violation of the fluctuation-dissipation relation during the formation of a colloidal glass*. Europhysics Letters **53**, 511–517 (2001).
- [34] L. Bellon and S. Ciliberto. *Experimental study of the fluctuation-dissipation relation during an aging process*. Physica D **168**, 325–335 (2002).
- [35] L. Buisson, L. Bellon, and S. Ciliberto. *Intermittency in ageing*. Journal of Physics : Condensed Matter **15**, S1163–S1179 (2003).
- [36] Garcimartín A. *Intermittent origin of the large violations of the fluctuation-dissipation relations in an aging polymer glass*. Europhysics Letters **63**, 603 (2003).
- [37] M. Nicodemi. *Dynamical Response Functions in Models of Vibrated Granular Media*. Physical Review Letters **82**, 3734–3737 (1999).
- [38] F. Corberi, A. Candia, E. Lippiello, and M. Zannetti. *Off-equilibrium response function in the one-dimensional random-field Ising model*. Physical Review E **65**, 46114 (2002).
- [39] P. Viot, J. Talbot, and G. Tarjus. *Slow Dynamics, Aging and History-Dependent Effects in the Parking-Lot Model*. Fractals-London **11**, 185–196 (2003).
- [40] F. Krzakala. *Glassy Properties of the Kawasaki Dynamics of Two-Dimensional Ferromagnets*. Physical Review Letters **94**, 77204 (2005).
- [41] M. Depken and R. Stinchcombe. *Fluctuation-dissipation relation and the Edwards entropy for a glassy granular compaction model*. Physical Review E **71**, 65102 (2005).
- [42] S. Fielding and P. Sollich. *Observable Dependence of Fluctuation-Dissipation Relations and Effective Temperatures*. Physical Review Letters **88**, 50603 (2002).
- [43] J. P. Garrahan and M. E. J. Newman. *Glassiness and constrained dynamics of a short-range nondisordered spin model*. Physical Review E **62**, 7670–7678 (2000).
- [44] A. Buhot and J. P. Garrahan. *Fluctuation-Dissipation Relations in the Activated Regime of Simple Strong-Glass Models*. Physical Review Letters **88**, 225702 (2002).
- [45] P. Sollich, S. Fielding, and P. Mayer. *Fluctuation-dissipation relations and effective temperatures in simple non-mean field systems*. Journal of Physics : Condensed Matter **14**, 1683–1696 (2002).

- [46] C. Chatelain. *A far-from-equilibrium fluctuation-dissipation relation for an Ising-Glauber-like model*. Journal of Physics A : Mathematical and General **36**, 10739–10753 (2003).
- [47] C. Chatelain. *On universality in ageing ferromagnets*. Journal of Statistical Mechanics : Theory and Experiment **2004**, P06006 (2004).
- [48] F. Ricci-Tersenghi. *Measuring the fluctuation-dissipation ratio in glassy systems with no perturbing field*. Physical Review E **68**, 065104 (2003).
- [49] R. Richert. *Heterogeneous dynamics in liquids : fluctuations in space and time*. Journal of Physics : Condensed Matter **14**, R703–R738 (2002).
- [50] M. M. Hurley and P. Harrowell. *Kinetic structure of a two-dimensional liquid*. Phys. Rev. E **52**, 1694–1698 (1995).
- [51] C. Toninelli, M. Wyart, L. Berthier, G. Biroli, and J.-P. Bouchaud. *Dynamical susceptibility of glass formers : Contrasting the predictions of theoretical scenarios*. Physical Review E **71**, 41505 (2005).
- [52] L. Berthier, G. Biroli, J.-P. Bouchaud, W. Kob, K. Miyazaki, and D. R. Reichman. *Spontaneous and induced dynamic fluctuations in glass formers. I. General results and dependence on ensemble and dynamics*. The Journal of Chemical Physics **126**, 184503 (2007).
- [53] L. Berthier, G. Biroli, J.-P. Bouchaud, L. Cipelletti, D.E. Masri, D. L’Hote, F. Ladieu, and M. Pierno. *Direct Experimental Evidence of a Growing Length Scale Accompanying the Glass Transition*. Science **310**, 1797–1800 (2005).
- [54] L. Berthier, G. Biroli, J.-P. Bouchaud, W. Kob, K. Miyazaki, and D. R. Reichman. *Spontaneous and induced dynamic correlations in glass formers. II. Model calculations and comparison to numerical simulations*. The Journal of Chemical Physics **126**, 184504 (2007).
- [55] L. F. Cugliandolo and J. Kurchan. *Mean-field theory of temperature cycling experiments in spin glasses*. Physical Review B **60**, 922–930 (1999).
- [56] D. S. Fisher and D.A. Huse. *Ordered Phase of Short-Range Ising Spin-Glasses*. Physical Review Letters **56**, 1601–1604 (1986).
- [57] D. S. Fisher and D.A. Huse. *Nonequilibrium dynamics of spin glasses*. Physical Review B **38**, 373–385 (1988).
- [58] D. S. Fisher and D.A. Huse. *Equilibrium behavior of the spin-glass ordered phase*. Physical Review B **38**, 386–411 (1988).
- [59] K. Jonason, E. Vincent, J. Hammann, J.-P. Bouchaud, and P. Nordblad. *Memory and chaos effects in spin glasses*. Physical Review Letters **81**, 3243 (1998).
- [60] V. Dupuis, E. Vincent, J.-P. Bouchaud, J. Hammann, A. Ito, and H.A. Katori. *Aging, rejuvenation, and memory effects in Ising and Heisenberg spin glasses*. Physical Review B **64**, 174204 (2001).

- [61] P. E. Jönsson, H. Yoshino, and P. Nordblad. *Symmetrical Temperature-Chaos Effect with Positive and Negative Temperature Shifts in a Spin Glass*. Physical Review Letters **89**, 97201 (2002).
- [62] F. Bert, V. Dupuis, E. Vincent, J. Hammann, and J.-P. Bouchaud. *Spin Anisotropy and Slow Dynamics in Spin Glasses*. Physical Review Letters **92**, 167203 (2004).
- [63] L. Berthier and J.-P. Bouchaud. *Geometrical aspects of aging and rejuvenation in the Ising spin glass : A numerical study*. Physical Review B **66**, 54404 (2002).
- [64] L. Berthier and A. P. Young. *Temperature cycles in the Heisenberg spin glass*. Physical Review B **71**, 214429 (2005).
- [65] A. Barrat and L. Berthier. *Real-Space Application of the Mean-Field Description of Spin-Glass Dynamics*. Physical Review Letters **87**, 87204 (2001).
- [66] L. Berthier, P. C. Holdsworth, and M. Sellitto. *Nonequilibrium critical dynamics of the two-dimensional XY model*. Journal of Physics A : Mathematical and General **34**, 1805–1824 (2001).
- [67] H. E. Castillo, C. Chamon, L. F. Cugliandolo, and M. P. Kennett. *Heterogeneous Aging in Spin Glasses*. Physical Review Letters **88**, 237201 (2002).
- [68] C. Chamon, M. P. Kennett, H. E. Castillo, and L. F. Cugliandolo. *Separation of Time Scales and Reparametrization Invariance for Aging Systems*. Physical Review Letters **89**, 217201 (2002).
- [69] H. E. Castillo, C. Chamon, L. F. Cugliandolo, J. L. Iguain, and M. P. Kennett. *Spatially heterogeneous ages in glassy systems*. Physical Review B **68**, 134442 (2003).
- [70] C. Chamon, P. Charbonneau, L. F. Cugliandolo, D. R. Reichman, and M. Sellitto. *Out-of-equilibrium dynamical fluctuations in glassy systems*. The Journal of Chemical Physics **121**, 10120–10137 (2004).
- [71] J. P. Garrahan and D. Chandler. *Geometrical Explanation and Scaling of Dynamical Heterogeneities in Glass Forming Systems*. Physical Review Letters **89**, 35704 (2002).
- [72] X. Xia and P. G. Wolynes. *Microscopic Theory of Heterogeneity and Nonexponential Relaxations in Supercooled Liquids*. Physical Review Letters **86**, 5526–5529 (2001).
- [73] G. Biroli and J.-P. Bouchaud. *Diverging length scale and upper critical dimension in the Mode-Coupling Theory of the glass transition*. Europhysics Letters **67**, 21–27 (2004).
- [74] S. Franz. Journal of Statistical Mechanics : Theory and Experiment (2005).
- [75] S. Franz. *Metastable states, relaxation times and free-energy barriers in finite-dimensional glassy systems*. Europhysics Letters **73**, 492–498 (2006).



- [76] A. Montanari and G. Semerjian. *From Large Scale Rearrangements to Mode Coupling Phenomenology in Model Glasses*. Physical Review Letters **94**, 247201 (2005).
- [77] A. Montanari and G. Semerjian. *On the Dynamics of the Glass Transition on Bethe Lattices*. Journal of Statistical Physics **124**, 103–189 (2006).
- [78] E. Donth. *The Glass Transition*. Berlin : Springer, 2001.
- [79] P. Sollich and M. R. Evans. *Glassy dynamics in the asymmetrically constrained kinetic Ising chain*. Physical Review E **68**, 031504 (2003).
- [80] G. H. Fredrickson and H. C. Andersen. *Kinetic Ising Model of the Glass Transition*. Physical Review Letters **53**, 1244–1247 (1984).
- [81] J. Jäckle and H. C. Eisinger. *A hierarchically constrained kinetic Ising model*. Z. Phys. B Cond Matt. **84**, 115 (1991).
- [82] J. Jäckle and A. Kronig. *A kinetic lattice-gas model for the triangular lattice with strong dynamic correlations. I. Self-diffusion*. Journal of Physics : Condensed Matter **6**, 7633–7653 (1994).
- [83] G. H. Fredrickson and H. C. Andersen. *Facilitated kinetic Ising models and the glass transition*. The Journal of Chemical Physics **83**, 5822–5831 (1985).
- [84] S. C. Glotzer. *Spatially heterogenous dynamics in liquids : insights from simulation*. J. Non-Cryst Solids **274**, 342 (2000).
- [85] G. H. Fredrickson and S. A. Brawer. *Monte Carlo investigation of a kinetic Ising model of the glass transition*. The Journal of Chemical Physics **84**, 3351–3366 (1986).
- [86] G. H. Fredrickson. *Linear and Nonlinear Experiments for a Spin Model With Cooperative Dynamics*. Ann. New York Acad. Sci. **484**, 185 (1986).
- [87] F. Ritort and P. Sollich. *Glassy dynamics of kinetically constrained models*. Advances in Physics **52**, 219–342 (2003).
- [88] C. Toninelli, G. Biroli, and D. S. Fisher. *Spatial Structures and Dynamics of Kinetically Constrained Models of Glasses*. Physical Review Letters **92**, 185504 (2004).
- [89] C. Toninelli, G. Biroli, and D. S. Fisher. *Cooperative Behavior of Kinetically Constrained Lattice Gas Models of Glassy Dynamics*. Journal of Statistical Physics **120**, 167–238 (2007).
- [90] S. Butler and P. Harrowell. *The origin of glassy dynamics in the 2D facilitated kinetic Ising model*. The Journal of Chemical Physics **95**, 4454–4465 (1991).
- [91] S. Butler and P. Harrowell. *Glassy relaxation at surfaces : The correlation length of cooperative motion in the facilitated kinetic Ising model*. The Journal of Chemical Physics **95**, 4466–4470 (1991).

- [92] P. Harrowell. *Visualizing the collective motions responsible for the  $\alpha$  and  $\beta$  relaxations in a model glass*. Physical Review E **48**, 4359–4363 (1993).
- [93] M. Foley and P. Harrowell. *The spatial distribution of relaxation times in a model glass*. The Journal of Chemical Physics **98**, 5069 (1993).
- [94] W. Ertel, K. Froböse, and J. Jäckle. *Constrained diffusion dynamics in the hard-square lattice gas at high density*. The Journal of Chemical Physics **88**, 5027 (1988).
- [95] J. Reiter, F. Mauch, and J. Jäckle. *Blocking transitions in lattice spin models with directed kinetic constraints*. Physica A **184**, 493–498 (1992).
- [96] M. D. Ediger. *Spatially heterogenous dynamics in supercooled liquids*. Annual Review of Physical Chemistry **51**, 99–128 (2000).
- [97] M. Schulz and S. Trimper. *Analytical and Numerical Studies of the One-Dimensional Spin Facilitated Kinetic Ising Model*. Journal of Statistical Physics **94**, 173–201 (1999).
- [98] S. Whitelam, L. Berthier, and J. P. Garrahan. *Dynamic Criticality in Glass-Forming Liquids*. Physical Review Letters **92**, 185705 (2004).
- [99] G. Szamel. *Is a “homogeneous” description of dynamic heterogeneities possible?* The Journal of Chemical Physics **121**, 3355–3358 (2004).
- [100] S. Whitelam, L. Berthier, and J. P. Garrahan. *Renormalization group study of a kinetically constrained model for strong glasses*. Physical Review E **71**, 026128 (2005).
- [101] R. L. Jack, P. Mayer, and P. Sollich. *Mappings between reaction-diffusion and kinetically constrained systems :  $A + A \rightarrow A$  and the Fredrickson-Andersen model have upper critical dimension  $d_c = 2$* . Journal of Statistical Mechanics : Theory and Experiment **2006**, P03006 (2006).
- [102] R. L. Jack, J. P. Garrahan, and D. Chandler. *Space-time thermodynamics and subsystem observables in a kinetically constrained model of glassy materials*. The Journal of Chemical Physics **125**, 184509 (2006).
- [103] R. L. Jack, L. Berthier, and J. P. Garrahan. *Static and dynamic length scales in a simple glassy plaquette model*. Physical Review E **72**, 016103 (2005).
- [104] Cyril Roberto Nicoletta Cancrini, Fabio Martinelli and Cristina Toninelli. *Relaxation times of kinetically constrained spin models with glassy dynamics*. Journal of Statistical Mechanics : Theory and Experiment **2007**, L03001 (2007).
- [105] N. Cancrini, F. Martinelli, C. Roberto, and C. Toninelli. math/0610106 (2006).
- [106] L. Berthier and J. P. Garrahan. *Nontopographic description of inherent structure dynamics in glassformers*. The Journal of Chemical Physics **119**, 4367–4371 (2003).

- [107] W. Van Ketel, C. Das, and D. Frenkel. *Structural Arrest in an Ideal Gas*. Physical Review Letters **94**, 135703 (2005).
- [108] L. Berthier, D. Chandler, and J. P. Garrahan. *Length scale for the onset of Fickian diffusion in supercooled liquids*. Europhysics Letters **69**, 320–326 (2005).
- [109] S. Léonard and L. Berthier. *Lifetime of dynamic heterogeneity in strong and fragile kinetically constrained spin models*. Journal of Physics : Condensed Matter **17**, S3571–S3577 (2005).
- [110] J. P. Garrahan and D. Chandler. *Geometrical Explanation and Scaling of Dynamical Heterogeneities in Glass Forming Systems*. Physical Review Letters **89**, 035704 (2002).
- [111] C. Toninelli, G. Biroli, and D. S. Fisher. *Jamming Percolation and Glass Transitions in Lattice Models*. Physical Review Letters **96**, 035702 (2006).
- [112] M. Sellitto, G. Biroli, and C. Toninelli. *Facilitated spin models on Bethe lattice : Bootstrap percolation, mode-coupling transition and glassy dynamics*. Europhysics Letters **69**, 496–502 (2005).
- [113] P. L. Geissler and D. R. Reichman. *Short-ranged attractions in jammed liquids : How cooling can melt a glass*. Physical Review E **71**, 31206 (2005).
- [114] A. J. Moreno and J. Colmenero. *Logarithmic relaxation in a kinetically constrained model*. The Journal of Chemical Physics **125**, 016101 (2006).
- [115] R. Yamamoto and A. Onuki. *Heterogeneous Diffusion in Highly Supercooled Liquids*. Physical Review Letters **81**, 4915–4918 (1998).
- [116] C. Benneman, C. Donati, J. Bashnagel, and Glotzer S. C. *Growing range of correlated motion in a polymer melt on cooling towards the glass transition*. Nature **399**, 246–249 (1999).
- [117] N. Lačević, F. W. Starr, T. B. Schröder, and S. C. Glotzer. *Spatially heterogeneous dynamics investigated via a time-dependent four-point density correlation function*. The Journal of Chemical Physics **119**, 7372–7387 (2003).
- [118] L. Berthier. *Time and length scales in supercooled liquids*. Physical Review E **69**, 020201 (2004).
- [119] G. Szamel and E. Flenner. *Four-point susceptibility of a glass-forming binary mixture : Brownian dynamics*. Physical Review E **74**, 21507 (2006).
- [120] X. H. Qiu and M. D. Ediger. *Length scale of dynamic heterogeneity in supercooled D-sorbitol : Comparison to model predictions*. Journal of physical chemistry. B **107**, 459–464 (2003).
- [121] A. Lefèvre, L. Berthier, and R. Stinchcombe. *Spatially heterogeneous dynamics in a model for granular compaction*. Physical Review E **72**, 010301 (2005).

- [122] O. Dauchot, G. Marty, and G. Biroli. *Dynamical Heterogeneity Close to the Jamming Transition in a Sheared Granular Material*. Physical Review Letters **95**, 265701 (2005).
- [123] A. M. Puertas, M. Fuchs, and M. E. Cates. *Dynamical heterogeneities close to a colloidal gel*. The Journal of Chemical Physics **121**, 2813–2822 (2004).
- [124] E. R. Weeks, J. C. Crocker, and D. A. Weitz. *Short- and long-range correlated motion observed in colloidal glasses and liquids*. Journal of Physics : Condensed Matter **19**, 205131 (12pp) (2007).
- [125] D. R. Reichman, E. Rabani, and P. L. Geissler. *Comparison of Dynamical Heterogeneity in Hard-Sphere and Attractive Glass Formers*. Journal of Physical Chemistry B **109**, 14654 (2005).
- [126] P. Mayer, H. Bissig, L. Berthier, L. Cipelletti, J. P. Garrahan, P. Sollich, and V. Trappe. *Heterogeneous Dynamics of Coarsening Systems*. Physical Review Letters **93**, 115701 (2004).
- [127] A. Duri and L. Cipelletti. *Length scale dependence of dynamical heterogeneity in a colloidal fractal gel*. Europhysics Letters **76**, 972–978 (2006).
- [128] P. I. Hurtado, L. Berthier, and W. Kob. *Heterogeneous Diffusion in a Reversible Gel*. Physical Review Letters **98**, 135503 (2007).
- [129] M. K. Mapes, S. F. Swallen, and M. D. Ediger. *Self-Diffusion of Supercooled o-Terphenyl near the Glass Transition Temperature*. Journal of physical chemistry. B, Condensed matter, materials, surfaces, interfaces, & biophysical chemistry **110**, 507–511 (2006).
- [130] C. Y. Wang and M. D. Ediger. *How Long Do Regions of Different Dynamics Persist in Supercooled o-Terphenyl?* Journal of Physical Chemistry B **103**, 4177–4184 (1999).
- [131] M. T. Cicerone and M. D. Ediger. *Relaxation of spatially heterogeneous dynamic domains in supercooled ortho-terphenyl*. The Journal of Chemical Physics **103**, 5684–5692 (1995).
- [132] B. Schiener, R. Böhmer, A. Loidl, and R. V. Chamberlin. *Nonresonant Spectral Hole Burning in the Slow Dielectric Response of Supercooled Liquids*. Science **274**, 752–754 (1996).
- [133] K. Schmidt-Rohr and H. W. Spiess. *Nature of nonexponential loss of correlation above the glass transition investigated by multidimensional NMR*. Physical Review Letters **66**, 3020–3023 (1991).
- [134] R. Böhmer, G. Diezemann, G. Hinze, and H. Sillescu. *A nuclear magnetic resonance study of higher-order correlation functions in supercooled ortho-terphenyl*. The Journal of Chemical Physics **108**, 890–899 (1998).
- [135] M. Yang and R. Richert. *Observation of heterogeneity in the nanosecond dynamics of a liquid*. The Journal of Chemical Physics **115**, 2676–2680 (2001).

- [136] E. Flenner and G. Szamel. *Lifetime of dynamic heterogeneities in a binary Lennard-Jones mixture*. Physical Review E **70**, 052501 (2004).
- [137] B. Doliwa and A. Heuer. *How do dynamic heterogeneities evolve in time ?* Journal of Non-Crystalline Solids, **307-310**, 32–39 (2002).
- [138] A. Heuer and K. Okun. *Heterogeneous and homogeneous dynamics in a simulated polymer melt : Analysis of multi-time correlation functions*. The Journal of Chemical Physics **106**, 6176–6186 (1997).
- [139] L. F. Cugliandolo and J. L. Iguain. *Hole-Burning Experiments within Glassy Models with Infinite Range Interactions*. Physical Review Letters **85**, 3448–3451 (2000).
- [140] D. N. Perera and P. Harrowell. *Relaxation dynamics and their spatial distribution in a two-dimensional glass-forming mixture*. The Journal of Chemical Physics **111**, 5441–5454 (1999).
- [141] H. Sillescu. *Heterogeneity at the glass transition : a review*. J. Non-Cryst Solids **243**, 81 (1999).
- [142] R. Böhmer, G. Hinze, G. Diezemann, B. Geil, and H. Sillescu. *Dynamic heterogeneity in supercooled ortho-terphenyl studied by multidimensional deuterium NMR*. Europhysics Letters **36**, 55–60 (1996).
- [143] C. Y. Wang and M. D. Ediger. *Anomalous Translational Diffusion : A New Constraint for Models of Molecular Motion Near the Glass Transition Temperature*. Journal of Physical Chemistry B **104**, 1724–1728 (2000).
- [144] M. T. Cicerone and M. D. Ediger. *Photobleaching technique for measuring ultra-low reorientation near and below the glass transition : tetracene in o-terphenyl*. Journal of Physical Chemistry **97**, 10489 (1993).
- [145] A. Heuer. *Information content of multitime correlation functions for the interpretation of structural relaxation in glass-forming systems*. Physical Review E **56**, 730–740 (1997).
- [146] B. Doliwa and A. Heuer. *Cage Effect, Local Anisotropies, and Dynamic Heterogeneities at the Glass Transition : A Computer Study of Hard Spheres*. Physical Review Letters **80**, 4915–4918 (1998).
- [147] A. C. Pan, J. P. Garrahan, and D. Chandler. *Heterogeneity and growing length scales in the dynamics of kinetically constrained lattice gases in two dimensions*. Physical Review E **72**, 041106 (2005).
- [148] D. Chandler and J. P. Garrahan. *Thermodynamics of coarse-grained models of supercooled liquids*. The Journal of Chemical Physics **123**, 044511 (2005).
- [149] L. Berthier and J. P. Garrahan. *Numerical Study of a Fragile Three-Dimensional Kinetically Constrained Model*. Journal of Physical Chemistry B **109**, 3578–3585 (2005).

- [150] D. Chandler, J. P. Garrahan, R. L. Jack, L. Maibaum, and A. C. Pan. *Length-scale dependence of dynamic four-point susceptibilities in glass formers*. Physical Review E **74**, 051501 (2006).
- [151] P. Sollich and M. R. Evans. *Glassy Time-Scale Divergence and Anomalous Coarsening in a Kinetically Constrained Spin Chain*. Physical Review Letters **83**, 3238–3241 (1999).
- [152] P. Mayer and P. Sollich. *Ageing in one-dimensional coagulation-diffusion processes and the Fredrickson-Andersen model*. Journal of Physics A : Mathematical and Theoretical **40**, 5823–5856 (2007).
- [153] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller. *Equation of State Calculations by Fast Computing Machines*. The Journal of Chemical Physics **21**, 1087–1092 (1953).
- [154] A. B. Bortz, M. H. Kalos, and J. L. Lebowitz. *A new algorithm for Monte Carlo simulation of Ising spin systems, Journal of Computational Physics*. Journal of Computational Physics **17**, 10–18 (1975).
- [155] M. E. J. Newman and G. T. Barkema. *Monte-Carlo Methods in Statistical Physics*. Oxford University Press, USA, 1999.
- [156] D. J. Ashton, L. O. Hedges, and J. P. Garrahan. *Fast Simulation of Facilitated Spin Models*. Journal of Physics : Conference Series **40**, 99–104 (2006).
- [157] P. Mayer. *Glassy Dynamics and Effective Temperatures Exact Results for Spin-Chain Models*. Thèse de doctorat, King’s London College, University of London, 2004.
- [158] N. G. Van Kampen. *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*. North Holland, north holland edition, 2001.
- [159] E. Follana and F. Ritort. *Evidence of a critical time in constrained kinetic Ising models*. Physical Review B **54**, 930–937 (1996).
- [160] M. Schulz and S. Trimper. *An Analytical Approach to the Fredrickson–Andersen Model in One Dimension*. International Journal of Modern Physics B **11**, 2927–2940 (1997).
- [161] B. Derrida and R. Zeitak. *Distribution of domain sizes in the zero temperature Glauber dynamics of the one-dimensional Potts model*. Physical Review E **54**, 2513–2525 (1996).
- [162] L. S. Gradshteyn and I. M. Ryzhik. *Table of Integrals, Series and Products*. New York : Academic Press, 2000.
- [163] S. Léonard, P. Mayer, P. Sollich, L. Berthier, and J. P. Garrahan. *Non-equilibrium dynamics of spin facilitated glass models*. Journal of Statistical Mechanics : Theory and Experiment **2007**, P07017 (2007).

- [164] B. Derrida, C. Godrèche, and I. Yekutieli. *Scale-invariant regimes in one-dimensional models of growing and coalescing droplets*. Physical Review A **44**, 6241–6251 (1991).
- [165] S. Merabia and D. Long. *Heterogeneous dynamics, ageing, and rejuvenating in van der Waals liquids*. The Journal of Chemical Physics **125**, 234901 (2006).
- [166] H. E. Castillo and A. Parsaeian. *Local fluctuations in the ageing of a simple structural glass*. Nature physics **3**, 26–28 (letters) (2007).
- [167] P. Mayer, P. Sollich, L. Berthier, and J. P. Garrahan. *Dynamic heterogeneity in the Glauber–Ising chain*. Journal of Statistical Mechanics : Theory and Experiment **2005**, P05002 (2005).
- [168] E. Barkai and Y-C. Cheng. *Aging continuous time random walks*. The Journal of Chemical Physics **118**, 6167–6178 (2003).
- [169] A. Crisanti, F. Ritort, A. Rocco, and M. Sellitto. *Is the Stillinger and Weber decomposition relevant for coarsening models?* Journal of Physics : Condensed Matter **14**, 1523–1538 (2002).
- [170] A. Buhot, J. P. Garrahan, and D. Sherrington. *Simple strong glass forming models : mean-field solution with activation*. Journal of Physics A : Mathematical and General **36**, 307–328 (2003).
- [171] P. Mayer, S. Léonard, L. Berthier, J. P. Garrahan, and P. Sollich. *Activated Aging Dynamics and Negative Fluctuation-Dissipation Ratios*. Physical Review Letters **96**, 030602 (2006).
- [172] P. Mayer, L. Berthier, J. P. Garrahan, and P. Sollich. *Fluctuation-dissipation relations in the nonequilibrium critical dynamics of Ising models*. Physical Review E **68**, 016116 (2003).
- [173] P. Mayer, L. Berthier, J. P. Garrahan, and P. Sollich. *Reply to “Comment on ‘Fluctuation-dissipation relations in the nonequilibrium critical dynamics of Ising models’ ”*. Physical Review E **70**, 018102 (2004).
- [174] R. L. Jack, L. Berthier, and J. P. Garrahan. *Fluctuation-dissipation relations in plaquette spin systems with multi-stage relaxation*. Journal of Statistical Mechanics : Theory and Experiment **2006**, P12005 (2006).
- [175] B P Lee. *Renormalization group calculation for the reaction  $kA \rightarrow OE$* . Journal of Physics A : Mathematical and General **27**, 2633–2652 (1994).
- [176] U. C. Täuber, M. Howard, and B. P Vollmayr-Lee. *Applications of field-theoretic renormalization group methods to reaction-diffusion problems*. Journal of Physics A : Mathematical and General **38**, R79–R131 (2005).
- [177] S. Eisinger and J. Jäckle. *Analytical approximations for the hierarchically constrained kinetic Ising chain*. Journal of Statistical Physics **73**, 643–670 (93).

- [178] W. Kob and H. C. Andersen. *Kinetic lattice-gas model of cage effects in high-density liquids and a test of mode-coupling theory of the ideal-glass transition*. Physical Review E **48**, 4364–4377 (1993).
- [179] J.-P. Bouchaud and G. Biroli. *Nonlinear susceptibility in glassy systems : A probe for cooperative dynamical length scales*. Physical Review B **72**, 064204 (2005).







**Titre de la thèse :** Hétérogénéité dynamique et échelles de longueur dans les systèmes vitreux hors-équilibre.

**Résumé de la thèse :** L'origine microscopique du ralentissement de la dynamique dans les systèmes vitreux peut être attribuée à la nature hétérogène de la dynamique apparaissant à l'approche de la température de transition vitreuse. Dans ce travail, nous caractérisons cette hétérogénéité dynamique dans le cadre d'une dynamique hors-équilibre en nous basant sur l'étude numérique et analytique de modèles à contraintes cinétiques. Nous mesurons ainsi le temps de vie de l'hétérogénéité dynamique et démontrons que dans le cas des verres fragiles, il augmente plus rapidement que le temps de relaxation du système. Nous caractérisons aussi les régimes de vieillissement des modèles étudiés en établissant l'existence d'un lien avec la dynamique de modèle de marcheurs aléatoires. Enfin nous mesurons la violation du théorème fluctuation-dissipation et montrons que le signe négatif des températures effectives trouvées est une conséquence directe de la nature thermiquement activée de la dynamique.

**Discipline :** Milieux denses et matériaux

**Mots clefs :** Physique statistique, dynamique hors-équilibre, transition vitreuse, théorème fluctuation-dissipation, hétérogénéité dynamique, vieillissement, modèles à contraintes cinétiques, systèmes complexes.

**Intitulé et adresse du laboratoire :**

Laboratoire des Colloïdes, Verres et Nanomatériaux (LCVN)

UMR 5587 CNRS-Université Montpellier II

Place Eugène Bataillon CC069 34095 Montpellier Cedex 05 France

---

**Title :** Dynamical heterogeneity and lengthscales in non-equilibrium glassy systems

**Abstract :** Our theoretical understanding of the glass transition remains incomplete. The microscopic origin of the dynamic slowing down can be explained by the presence of spatial heterogeneities which have been observed experimentally and numerically in various glass-formers. In this work, we characterize the dynamical heterogeneities during a nonequilibrium dynamics. Our analysis is based on detailed theoretical and numerical results for the activated aging regime of simple kinetically constrained models. We shown that fragile glasses close to their glass transition exhibit a lifetime of dynamic heterogeneities larger than their relaxation time. We find also that the aging dynamics of these models can be described in term of very special class of random walks. Moreover, the measurement of the violation of the fluctuation-dissipation theorem leads to negative effective temperature which is a direct consequence of the thermally activated dynamics.

**Keywords :** Statistical mechanics, non-equilibrium systems, glass transition, fluctuation-dissipation theorem, dynamical heterogeneities, aging, kinetic constraints models, complex systems.