



HAL
open science

Étude de systèmes de spins complexes ou désordonnés : analogies avec la transition vitreuse structurelle

Raphaël Cherrier

► **To cite this version:**

Raphaël Cherrier. Étude de systèmes de spins complexes ou désordonnés : analogies avec la transition vitreuse structurelle. Systèmes désordonnés et réseaux de neurones [cond-mat.dis-nn]. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2003. Français. NNT : . tel-00840704

HAL Id: tel-00840704

<https://theses.hal.science/tel-00840704>

Submitted on 2 Jul 2013

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.

UNIVERSITE PAUL SABATIER



TOULOUSE III

THÈSE DE DOCTORAT

présentée pour obtenir
le grade de

Docteur de l'Université Paul Sabatier

Discipline : PHYSIQUE THÉORIQUE

par

RAPHAËL CHERRIER

*Étude de systèmes de spins complexes ou désordonnés :
analogies avec la transition vitreuse structurelle*

Soutenue le 2 juillet 2003
devant la commission d'examen composée de

MONSIEUR	IAN CAMPBELL	
MADAME	LETICIA CUGLIANDOLO	Rapporteur
MONSIEUR	DAVID DEAN	Directeur de thèse
MONSIEUR	ROBERT FLECKINGER	Président du jury
MONSIEUR	WALTER KOB	
MONSIEUR	ENZO MARINARI	Rapporteur

Remerciements

QUINCE

Is all our company here ?

BOTTOM

You were best to call them generally, man by man,
according to the scrip.

W. Shakespeare, A Midsummer Night's Dream.

Tout d'abord je tiens à remercier David Dean pour m'avoir encadré tout au long de cette thèse. Sa grande compétence, sa disponibilité et sa conception très rigoureuse de la Physique ont sans aucun doute beaucoup contribué à la qualité du travail présenté ici.

Je tiens à remercier Ian Campbell et Walter Kob de m'avoir fait l'honneur de participer à mon jury de thèse, Robert Fleckinger de l'avoir présidé avec la maestria qu'on lui connaît, et surtout Leticia Cugliandolo et Enzo Marinari d'avoir accepté le rôle ingrat de rapporteurs : leur patience et les critiques constructives qu'ils m'ont fait ont permis au manuscrit final de gagner tant en clareté qu'en précision.

Cette thèse s'est déroulée au sein du jeune Laboratoire de Physique Théorique. Je remercie les directeurs successifs Jean Bellissard, Eric Sorensen et Didier Poilblanc de m'y avoir accueilli et au-delà l'ensemble des membres permanents, doctorants et stagiaires qui ont toujours contribué à une ambiance particulièrement détendue et informelle. Ensuite bien entendu Pierre-Henri Chavanis, Satya Majumdar et Clément Sire pour les discussions intéressantes et stimulantes que nous avons pu avoir.

Ensuite toutes les personnes qui ont contribué à rendre mon séjour à Toulouse agréable. À commencer par Ming (et Cathy pour ses gâteaux!) qui a eu le délicat privilège de partager mon bureau et qui globalement s'en est toujours bien tiré sans se départir de son calme (maintenant) légendaire. Mais également les autres doctorants et stagiaires avec qui j'ai eu le plaisir de partager repas de midi, sorties, barbecues à Pech David, etc... Andreas, Andreï, Benjamin, Claudine, David, Dominique, Emmanuel, Eric, Fabien, José, Marcello, Nicolas, Olivier, Stefano et Éléonora, Stéphanie, Surya, Thierry et Laurence, Vianney.

Ces années toulousaines auraient été bien mornes sans les fous de la LUDI et ceux (à peine un peu moins...) de "J'étais Ailleurs". Parmi eux j'ai eu la chance de rencontrer Tiphaine et Claire, que je ne remercierai jamais assez pour leur soutien de ce mois de

janvier 2002, et Maxime, pour être simplement lui-même c'est-à-dire énormément.

Je remercie et cela va de soit mes parents et mes soeurs Diane, Lorraine et Ger-sende pour tellement de choses que je ne vais pas chercher à détailler ici, mais en ce qui concerne l'accomplissement de ce travail de thèse pour leur confiance inébranlable dans leur fils/grand frère. Mes grand parents pour s'être intéressé de près ou de loin au devenir de leur petit-fils. Ainsi, bien entendu que mes oncles, tantes, cousins, cousines avec une pensée spéciale pour Laurence, Lucien, Tristan, Clarence et Sacha qui m'ont toujours accueilli à bras ouverts à Saint-Sulpice et Christian, Sylvie, Elsa, Manon et Alice qui ont fait de même à Capbreton.

Je voudrais également remercier les quelques amis que j'ai eu la chance de conser-ver au cours de mes pérégrinations, parmi lesquels Pierre mon pote de vingt ans, Jean-Christophe et les ambriens de Gyr pour avoir été le lien avec ma vie lyonnaise, Olivier, Kenshi et Gaëtan que j'ai retrouvé à Toulouse, ainsi qu'Antoine mon binôme préféré.

Enfin, Mélissa pour avoir participé à mon bonheur et avoir supporté sans trop se plaindre mes horaires décalés.

Table des matières

1	Introduction	1
1.1	Différents systèmes vitreux	1
1.1.1	Les systèmes vitreux en physique	2
1.1.2	L’ubiquité des systèmes vitreux	3
1.1.3	Le désordre gelé, exemple des verres de spins RKKY	4
1.1.4	propriétés communes	5
1.2	La transition statique	7
1.2.1	Exemple de la transition paramagnétique-ferromagnétique	7
1.2.2	La transition de phase thermodynamique dans les verres de spins	11
1.2.3	Susceptibilités	12
1.2.4	Mesures de susceptibilités, exposants critiques et universalité	13
1.2.5	Comportement en champ magnétique	16
1.2.6	Une possible transition statique dans les verres structurels	17
1.3	La dynamique hors-équilibre	20
1.3.1	Une dynamique lente	20
1.3.2	Vieillissement	23
1.3.3	Rajeunissement et mémoire	27
1.4	Modèles et méthodes théoriques	29
1.4.1	Étude de la statique	29
1.4.2	Modèles pour la dynamique hors-équilibre	34
1.5	Plan de la thèse	39

2	Modèles champ moyens	41
2.1	Modèles microscopiques pour les verres de spins	41
2.1.1	Modèle d'Edwards-Anderson	41
2.1.2	Modèle de Sherrington-Kirkpatrick	42
2.1.3	Modèle de Viana-Bray	42
2.2	Solution du modèle SK par la méthode des répliques	43
2.2.1	Solution <i>replica symmetric</i> (RS)	44
2.2.2	Interprétation physique de la matrice Q_{ab}	46
2.2.3	Brisure de la symétrie des répliques à un pas (1RSB)	48
2.2.4	La brisure de symétrie complète (Full RSB)	50
2.2.5	Structure ultramétrique de la phase verre de spins	52
2.3	Quelques modèles solubles	53
2.3.1	Modèles Replica Symmetric	53
2.3.2	Modèles à un pas de brisure de symétrie des répliques	54
2.4	Lien avec les verres structurels	58
2.4.1	Transition dynamique dans les verres de spins discontinus	58
2.4.2	Transition statique et crise entropique	59
2.4.3	Lien avec les verres structurels	59
2.4.4	En dimension finie	60
3	Rôle de la matrice d'interaction dans les modèles champ moyens	63
3.1	Introduction	63
3.2	Moyenne sur le désordre $O(N)$	65
3.2.1	Redérivation de la formule d'Itzykson-Zuber	65
3.2.2	Quelques exemples	67
3.3	Modèle avec spins d'Ising	67
3.3.1	Énergies libres recuites et <i>replica symmetric</i>	68
3.3.2	Étude par l'Ansatz 1RSB	69
3.4	Simulations numériques	72

4 États métastables dans le ROM généralisé	75
4.1 Introduction	75
4.2 Average Number of Metastable States	77
4.3 Numerical Simulations	82
4.4 Conclusions	85
5 Modèle de spins pour la sélection dynamique de la phase vitreuse	87
5.1 Introduction	87
5.2 Le modèle	87
5.2.1 Mapping du problème sur un modèle de type Blume-Emery-Griffiths généralisé	87
5.2.2 Dynamique de Langevin à température nulle	89
5.2.3 Plan de l'étude	91
5.3 Étude analytique à la limite où N est infini.	91
5.3.1 Cas général	91
5.3.2 Conditions initiales gaussiennes	93
5.3.3 Les différents scenari	97
5.4 Étude numérique pour N fini	98
5.4.1 Distribution du champ $\phi(\mathbf{x}, t)$	99
5.4.2 Inhomogénéité du gradient de $\phi(\mathbf{x}, t)$. Défauts topologiques. . .	100
5.4.3 Fonctions de corrélations	101
5.4.4 Différents scenari	102
5.5 Diagramme de phase dynamique	102
5.5.1 Cas $N = \infty$	103
5.5.2 Cas $N < \infty$	105
5.6 Conclusion et perspectives	106
5.7 Annexe 1 : Calcul des fonctions de corrélation	108
5.8 Annexe 2 : Distribution initiale du champ ϕ	109
5.9 Annexe 3 : Réalisation des conditions initiales	111

Chapitre 1

Introduction

1.1 Différents systèmes vitreux

Lorsqu'on parle de *systèmes vitreux*, le premier exemple qui vient naturellement à l'esprit est celui du verre de silice SiO_2 , plus couramment nommé verre¹. L'idée répandue à propos de la nature physique du verre, et qui provient probablement de la manière dont il est fabriqué encore aujourd'hui par les verriers par trempe d'une pâte de silice, est qu'il s'agit d'un liquide très visqueux qui en refroidissant a perdu sa capacité à couler et se comporte comme un solide. Cette idée est essentiellement juste. Ainsi, la nature de la transformation qui se produit lorsque de la silice liquide est refroidie est bien différente de celle qui apparaît lors de la transformation de l'eau en glace pour laquelle des petits glaçons croissent progressivement au milieu de la phase liquide sans que les propriétés de celle-ci en soit affectées. De plus, au contraire d'un solide cristallin, le verre se distingue à peine au niveau microscopique du liquide qu'il était avant la trempe². Il apparaît tout aussi *désordonné*, sans structure à grande échelle. De ce fait, on désigne les composés ayant ce type de propriétés sous le nom générique de *solides amorphes* ou *verres structurels*. Cette absence de différence nette entre le liquide et le verre implique qu'il est difficile théoriquement et expérimentalement de définir sans ambiguïté la température de *transition vitreuse*.

Depuis les années soixante des composés présentant des propriétés analogues aux verres structurels, et baptisés à ce titre *systèmes vitreux*, ont été découverts dans de nombreux domaines de la physique et plus récemment des liens ont été établis avec d'autres disciplines où des systèmes complexes apparaissent au physicien comme autant de cousins

¹Les hommes préhistoriques utilisaient déjà des pointes en verre natif issues de gisements naturels. Les premiers objets en verre travaillés sont des perles et bijoux retrouvés en Mésopotamie, Égypte et, d'après des fouilles récentes, également en Russie datés d'avant 3000 avant JC. La plus ancienne fabrique de verre a été découverte à Tell-el-Amarna en Égypte et date du règne d'Aménophis IV (1400 avant JC). Ensuite, le procédé de fabrication du verre s'est répandu dans toute l'Europe sous l'empire romain.

²En fait le verre de silice n'est probablement pas le meilleur exemple de verre structurel car comme nous le verrons par la suite il est assez atypique.

de nos bon vieux verres.

1.1.1 Les systèmes vitreux en physique

Parmi les systèmes les plus étudiés depuis une vingtaine d'années se trouvent les *verres de spins* [1, 2, 3, 4, 5]. Ils peuvent être de plusieurs types. Les premiers composés étudiés historiquement furent des alliages de métaux de transition magnétiques (Fe, Mn,...) dilués, à une concentration inférieure à quelques pourcent, dans une matrice de métal noble (Au, Cu, Ag,...). Plus tard les mêmes propriétés furent observées dans des matériaux isolants présentant une compétition entre une interaction ferromagnétique aux plus proches voisins et antiferromagnétique aux seconds voisins tels $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ ainsi que dans de nombreux matériaux magnétiques amorphes comme par exemple les verres métalliques [6].

Une dernière catégorie de verres de 'spins' est constituée par les verres dipolaires ou quadrupolaires³, dans lesquels le rôle des spins est tenu par des moments dipolaires ou quadrupolaires électriques [7]. Expérimentalement, les verres dipolaires, du type $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$, se présentent comme des mélanges aléatoires de cristaux ferroélectriques et antiferroélectriques liés par des liaisons hydrogène [8].

Un autre type de système physique très étudié présentant des caractéristiques vitreuses est constitué par les supraconducteurs haute température critique. Lorsqu'on plonge un supraconducteur de type II dans un champ magnétique d'intensité supérieure à une certaine valeur critique, celui-ci n'expulse plus complètement les lignes de champ mais se laisse au contraire traverser dans des régions bien localisées, nommées *vortex*, dans lesquelles l'ordre supra est détruit alors qu'il persiste à l'extérieur des vortex⁴. À champ suffisamment faible, ces vortex s'arrangent en réseau hexagonal, appelé *réseau d'Abrikosov*. En revanche si on continue à augmenter le champ, la structure en réseau disparaît et une phase vitreuse, dite 'accrochée' (pinned), apparaît dans laquelle les vortex sont piégés par les impuretés du matériau. Enfin au-delà d'un certain champ la phase 'accrochée' disparaît elle aussi au profit d'une phase liquide dans laquelle les vortex bougent librement [9].

On peut citer encore les polymères dirigés en milieu aléatoire (et leur généralisations en dimensions supérieures : les variétés en milieux aléatoires) [10] qui trouvent des réalisations expérimentales aussi diverses que la descriptions des lignes de fractures dans les matériaux présentant des défauts cristallins, de la lisière d'une forêt en feu, des lignes de pliures d'une feuille de papier froissé, de la frontière des domaines dans un matériau désordonné, etc...

Et enfin les *milieux granulaires* [11], dont font partie les tas de sable, peuvent être vus comme des verres à température nulle [12] : l'énergie thermique étant négligeable devant

³Ces composés sont particulièrement intéressants car ils ne possèdent pas les mêmes symétries que les verres de spins

⁴Dans un supraconducteur de type I, l'ordre supraconducteur persiste tant que le champ magnétique extérieur est inférieur à une valeur critique $B_c(T)$, le matériau expulsant alors les lignes de champ (effet Meissner), puis disparaît au-delà.

la variation d'énergie potentielle de pesanteur nécessaire pour bouger un grain de sable.

1.1.2 L'ubiquité des systèmes vitreux

Outre les systèmes bien connus des physiciens, on trouve également des systèmes vitreux dans des domaines variés.

- A l'état naturel, il existe de nombreuses variétés de micro-organismes et de graines qui se protègent de conditions extrêmes (sécheresse, hautes ou basses températures) en se transformant dans un état vitreux pour pouvoir revenir ensuite dans leur état normal lorsqu'on les plonge dans l'eau. Cette observation est à la base d'applications pharmaceutiques qui imitent ce phénomène naturel en enrobant des protéines fragiles dans du sucre vitreux [13].
- Dans des modèles pour décrire les réseaux de neurones [2]. Ainsi, dans le modèle de HOPFIELD [14], le caractère excitateur (resp. inhibiteur) d'une liaison synaptique est représentée par un couplage ferromagnétique (resp. antiferromagnétique). Et l'activité d'un neurone, qui est une fonction non linéaire des champs de polarisation, est représentée par un spin. Ainsi, chaque état 1-métastable⁵ correspond à un état d'activité du réseau de neurones. L'étude de ce type de modèles permet de se faire une idée un peu nouvelle de ce qu'est la mémoire. En effet, dans ces modèles une information stockée en mémoire correspond à un état pur du système et on a donc une image où toutes les informations sont stockées, de manière délocalisée, dans la réalisation de l'ensemble des intensités des liaisons synaptiques. La règle de HEBB [15] introduit une loi d'évolution des couplages (ie de l'intensité des liaisons synaptiques) sensée reproduire des comportements biologiques. On montre alors qu'il est possible d'apprendre des motifs et de les récupérer [14, 16].
- En optimisation combinatoire, avec des problèmes bien connus comme le voyageur de commerce, les problèmes de satisfaisabilités,...[17, 18, 19]
- Des modèles jouets pour décrire les marchés financiers, comme le jeu de la minorité [20, 21].
- mais également de modèles pour décrire le repliement des protéines [22], les réseaux sociaux (modèle d'AXELROD) [23].

Ces modèles peuvent se ramener, parfois moyennant quelques simplifications, parfois juste via une reformulation mathématique, à des modèles utilisés pour décrire les systèmes physiques désordonnés. Ainsi les progrès réalisés dans l'un ou l'autre domaine ouvrent la voie à des développements interdisciplinaires. Un intérêt supplémentaire de ces approches interdisciplinaires provient du fait que les questions intéressantes ne sont pas les mêmes d'un domaine à l'autre. Considérons par exemple le cas de l'optimisation, la recherche des états fondamentaux par des algorithmes rapides est dans

⁵pour lequel en chaque site le spin est aligné avec le champ local

ce domaine une question essentielle alors que cet aspect n'est pas aussi fondamental dans l'étude des verres de spins. D'autre part, alors qu'en physique on s'intéresse le plus souvent à des valeurs moyennes, c'est l'étude des pires cas qui est privilégiée en algorithmique. Enfin, l'introduction d'une température artificielle dans les problèmes d'optimisation peut être d'une grande utilité. Citons par exemple l'utilisation du 'refroidissement simulé' (simulated annealing) comme algorithme performant pour obtenir les états fondamentaux de tous les problèmes 'replica symmetric' [17, 19, 24]. Ainsi, la diversité des questions auxquelles on est amené à répondre dans les différents domaines génère à terme une meilleure compréhension globale de ce qu'est un système vitreux.

1.1.3 Le désordre gelé, exemple des verres de spins RKKY

Lorsqu'on refroidit rapidement une solution d'or et de quelques pourcent de fer, on obtient un alliage dans lequel les atomes de fer sont disposés essentiellement aléatoirement dans la matrice d'or. D'autre part, les moments magnétiques portés par les atomes de fer interagissent entre eux par une interaction à longue portée médiée par les électrons de conduction de la matrice d'or. Le couplage équivalent entre deux moments magnétiques pouvant être ferromagnétique ou antiferromagnétique suivant leur distance. Dans l'approximation d'un gaz d'électrons libres, on obtient un couplage dit RKKY (pour RUDERMAN, KITTEL, KASUYA, YOSIDA [25])⁶

$$J(r) = J_0 \frac{\cos(2k_F r + \phi_0)}{(k_F r)^3}, \quad r \rightarrow \infty \quad (1.1)$$

où k_F est le nombre d'onde de Fermi et J_0 et ϕ_0 des constantes. Ainsi, le couplage $J(r_{ij})$ entre deux moments magnétiques, séparés par une distance r_{ij} , peut être aléatoirement ferromagnétique ou antiferromagnétique. D'autre part, les expériences de magnétisme réalisées sur ces composées l'étant à des températures très inférieures à celle de liquéfaction de l'alliage, les positions des atomes de fer peuvent être considérées comme des variables *gelées*. C'est-à-dire que les seules variables susceptibles de relaxer seront les orientations des moments magnétiques et non leur position dans la matrice. La matrice J des couplages, étant une donnée du problème, porte le nom de *désordre gelé*⁷. En effet, si on laissait la liberté aux atomes de fer de se déplacer dans la matrice d'or on imagine qu'ils s'arrangeraient de manière à ce que toutes les interactions soient ferromagnétiques ce qui permettrait aux moments magnétiques de minimiser leur énergie d'interaction en pointant tous dans le même sens. Ainsi, on pourrait s'attendre à ce que les propriétés d'un échantillon particulier dépendent de la réalisation particulière des positions des moments magnétiques. Ceci est effectivement le cas pour

⁶Pour une revue des expériences réalisées en vue d'accéder à la forme réelle de $J(r)$ voir [1]. Ces expériences révèlent en particulier que l'hypothèse des atomes de fer disposés aléatoirement n'est pas parfaitement exacte. La plupart des composés révèlent une tendance à un agencement ferromagnétique.

⁷D'un point de vue théorique, les variables gelées seront exclues des éléments dynamiques de l'espace des phases.

certaines propriétés bien particulières, néanmoins de nombreuses grandeurs physiques et en particulier les grandeurs extensives (comme l'énergie, l'aimantation, etc) sont *automoyennantes*, c'est-à-dire que leur valeur à la limite thermodynamique dépend de la distribution des couplages $J(r_{ij})$ entre deux moments i et j situés à distance r_{ij} (et donc de la densité en moments magnétiques, du type de réseau) mais pas de leur réalisation particulière. Et donc deux échantillons macroscopiquement identiques (avec des concentrations identiques en atomes de fer par exemple) se comporteront de la même manière. Dans tous les cas, on s'intéressera le plus souvent aux propriétés moyennées sur l'ensemble des réalisations possibles du désordre gelé (avec leur probabilités respectives). Cela revient expérimentalement à étudier les propriétés d'un ensemble de systèmes macroscopiquement identiques. On notera

$$\langle \mathcal{O} \rangle \quad \text{la moyenne thermique} \quad (1.2)$$

$$\overline{\mathcal{O}} \quad \text{la moyenne sur le désordre gelé} \quad (1.3)$$

1.1.4 propriétés communes

Une telle variété de systèmes entre dans la catégorie des systèmes vitreux qu'on peut se demander quels sont leurs points communs.

Nombre d'entre eux possèdent du désordre gelé : il peut s'agir de la localisation aléatoire des impuretés qui vont fixer les lignes de vortex dans les supraconducteurs de type II, des positions des atomes portant les moments magnétiques dans les verres de spins métalliques, ou encore des lieux de moindre résistance dans les matériaux parcouru par des lignes de fracture. Mais le désordre gelé peut également apparaître dans la réalisation particulière de l'ensemble des stratégies des agents économiques en présence dans le cas du jeu de la minorité, des distances entre les villes dans le problème du voyageur de commerce, ou des intensités inhibitrices ou excitatrices des liaisons synaptiques entre les neurones dans un de réseau de neurones.

En revanche, dans certains cas, le désordre n'est pas présent *a priori* dans la définition du problème. C'est le cas des verres structuraux, de modèles de particules en interaction dans un espace de grande dimension [26] et de certains modèles de 'verres de spins sans désordre' [27, 28]. Dans ces systèmes le désordre apparaît de manière auto-consistante, et même si des *états cristallins* existent ils peuvent être dynamiquement impossible à atteindre pour peu que le refroidissement qui les amène de la phase liquide à la phase vitreuse soit suffisamment rapide [30, 31]. Ils présentent alors des caractéristiques identiques aux systèmes à désordre gelé et une manière de les étudier analytiquement (de manière approchée) consiste à rechercher un modèle désordonné (dit *fiducier*) présentant les mêmes propriétés à haute température.

Une autre caractéristique commune à l'ensemble de ces systèmes est la présence de *frustration*. Le concept de frustration est bien expliqué par TOULOUSE [32] dans le cas des verres de spins. L'exemple le plus simple est donné par le système à trois spins de la figure 1.1. Une manière assez intuitive d'expliquer ce concept consiste à dire que dans les systèmes vitreux il n'existe pas de stratégie simple pour minimiser l'énergie. Cela se retrouve dans la complexité des algorithmes d'optimisation, dans le fait que

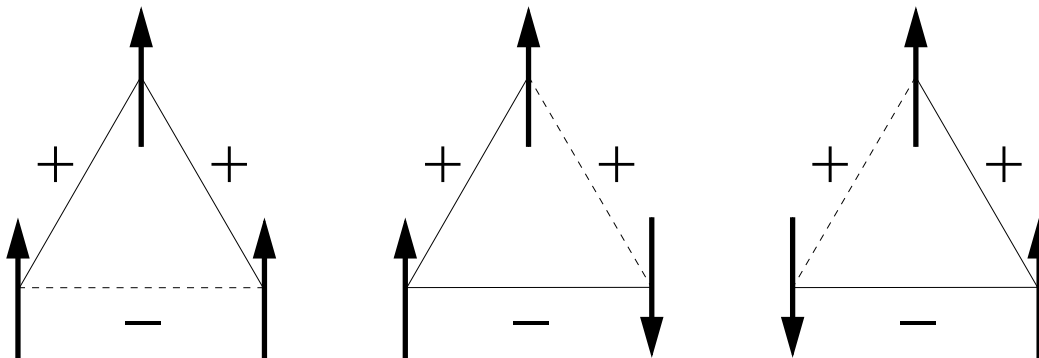


FIG. 1.1 – Quelque soit la manière de choisir l’orientation des spins, il existe un lien non satisfait (en pointillés). On dit que le système est *frustré* car “il ne peut pas satisfaire tous ses désirs à la fois”¹⁰. Du coup, il existe 3 configurations également enviables (en conservant le spin du haut fixé). Cette situation se produit chaque fois que le long d’une boucle reliant des spins le produit des signes des interactions est négatif.

tous les agents ne peuvent pas gagner simultanément dans le jeu de la minorité, etc. Dans les systèmes sans désordre gelé les états cristallins correspondent à une solution simple au problème de minimisation de l’énergie, mais qui n’est pas vue par le système. Il est intéressant de noter que la présence de frustration est nécessaire pour obtenir un comportement vitreux alors que le désordre ne l’est pas [27, 28, 29].

Une conséquence naturelle de la frustration est que puisque tous les liens ne peuvent pas être satisfait simultanément, il faut choisir lesquels ne le seront pas. Déjà dans le cas représenté sur la figure 1.1, il existe trois configurations (six si on considère celles obtenues par un retournement global des spins) également favorables. Ainsi, pour un système de taille macroscopique, la difficulté à trouver son état d’équilibre dans la phase vitreuse se manifeste par l’apparition d’une multitude (en nombre exponentiel avec la taille du système) d’états métastables qui sont des états minima de l’énergie libre ayant des durées de vie arbitrairement longues (infinie dans la limite thermodynamique de modèles champ moyen)⁸. Il est donc perpétuellement *hors-équilibre*. Enfin, une autre approche purement dynamique consiste à considérer des modèles dont le Hamiltonien est le plus souvent très simple mais à se fixer des lois dynamiques contraignantes (ils portent pour cette raison le nom de cinétiquement contraints) [35, 36, 37, 38, 39, 40, 41]. En pratique on peut fixer directement la probabilité $p_{\alpha\beta}$ de transition entre la configuration α et la configuration β (ainsi certains de ces modèles satisfont le bilan détaillé, d’autres non). D’un point de vue physique, certains de ces modèles possèdent des contraintes locales qui nécessitent un comportement collectif pour pouvoir être satisfaites. Cette caractéristique est réminiscente de ce qui se produit dans les liquides surfondus à basse

⁸La découverte de modèles présentant une dynamique lente en l’absence de barrières énergétiques vient nuancer cette vision [33]. Dans ce contexte a été introduit la notion de *barrière entropique*. On peut alors imaginer un mécanisme différent faisant intervenir les propriétés géométriques de l’espace des phases de dimension infinie. Dans ce cas le système présente une *dynamique lente* car il erre le long de régions quasiment plates de l’espace des phases [34] et les directions qui lui permettent d’abaisser son énergie deviennent de plus en plus rares.

¹⁰Jorge Kurchan (cours de DEA).

température (ou haute densité) pour lesquels chaque particule se retrouve coincée dans une ‘cage’ formée par ses voisins et dont elle ne peut sortir que lorsqu’un mouvement collectif improbable lui laisse le passage. D’autres modèles s’inspirent de la compaction lente dans les granulaires [38, 40].

1.2 La transition statique

1.2.1 Exemple de la transition paramagnétique-ferromagnétique

Symétrie et paramètre d’ordre

Dans la théorie de Landau des transitions de phase du second ordre (voir par exemple [42, 43, 44]), une transition de phase est associée à la perte d’une symétrie, on parle de *brisure de symétrie*, lors du passage de la phase haute température (désordonnée) vers la phase basse température (ordonnée et donc moins symétrique). L’importance de cette brisure de symétrie est quantifiée par l’existence d’un *paramètre d’ordre* qui est nul dans la phase haute température symétrique et non nul dans la phase basse température.

Ainsi dans les composés ferromagnétiques de type Ising, la symétrie \mathbb{Z}_2 ¹¹ qui existe dans la phase paramagnétique est brisée dans la phase ferromagnétique. Pour reconnaître la phase ferromagnétique de la phase paramagnétique on utilise l’aimantation globale par site $m = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N m_i$, où $m_i = \langle S_i \rangle$, qui joue le rôle de paramètre d’ordre pour cette transition de phase. En effet, en dessous de la température de transition, l’état macroscopique du système avec $m = 0$ devient instable et il apparaît deux solutions d’équilibre thermodynamiquement stables d’aimantations opposées $\pm m(T)$ entre lesquelles le système doit choisir. Au fur et à mesure que la température diminue en dessous de T_C , l’ordre ferromagnétique, caractérisé par le module de l’aimantation¹², augmente.

États purs

Dans l’état paramagnétique, le système peut atteindre l’ensemble des configurations d’aimantation nulle en ayant à franchir pour cela que des barrières d’énergie libre finies. Dans l’état ferromagnétique, il est impossible pour le système d’aller visiter à la fois les états d’aimantation positive et d’aimantation négative, car pour cela il devrait forcément passer au-dessus de barrières d’énergie libre dont la hauteur diverge à la limite thermodynamique. En effet, pour passer de l’état où l’aimantation est homogène

¹¹C’est-à-dire que l’état d’équilibre thermodynamique est macroscopiquement indiscernable de celui obtenu par renversement global de tous les spins. On parle parfois de symétrie de renversement du temps, étant donné qu’un renversement du temps inverse les moments magnétiques, mais dans notre contexte il ne faut pas y voir plus qu’une fioriture de langage.

¹²c’est-à-dire à un facteur près, de la proportion de spins qui pointent dans la même direction.

égale à $+m(T)$ à celui où elle vaut $-m(T)$, le système doit impérativement passer par un état mixte d'aimantation nulle possédant une interface de longueur au minimum $\sim L^{d-1}$ (où d est la dimension de l'espace) et donc d'énergie (liée à la tension superficielle) divergente à la limite thermodynamique $\forall d > 1$. Un argument de type Arrhenius montre que la durée de vie d'un tel état $\tau_{erg} \sim \exp(\sigma(T)L^{d-1})$ diverge rapidement à la limite thermodynamique. Le système, une fois qu'il a choisit l'un des deux états d'équilibre y reste confiné : on dit qu'il y a *brisure d'ergodicité*. C'est-à-dire que vu la dynamique permise au système, l'espace des configurations est séparé en deux composantes disjointes et que de ce fait les moyennes temporelles ne s'identifient pas aux moyennes d'ensemble. Dans le cas général, ces composantes peuvent être en nombre arbitraire et sont appelées *états purs*. De manière plus précise, un *état* est défini par une densité de probabilité, ρ , sur l'espace des configurations¹³. On peut ensuite définir les *états d'équilibre local* (à la température T) qui sont les états pour lesquels ρ restreinte à n'importe quelle région d'extension finie de l'espace des phases est distribuée proportionnellement à la loi de Boltzmann-Gibbs. Ces états forment assez naturellement un ensemble convexe. Les extrémités de cet ensemble étant les états purs.

La décomposition en états purs est assez fréquemment utilisée dans l'étude des verres de spins. Une manière naturelle de décomposer la fonction de partition est donnée par

$$\begin{aligned} Z &= \sum_C e^{-\beta H(C)} \\ &= \sum_{\alpha} \sum_{C \in \alpha} e^{-\beta H(C)} + \sum_{C \in \partial \alpha} e^{-\beta H(C)} \\ &\simeq \sum_{\alpha} e^{-\beta F_{\alpha}} \end{aligned} \tag{1.4}$$

où $\partial \alpha$ dénote les configurations situées à la frontière entre les états purs. Cet ensemble étant de mesure (de Gibbs) nul, on ne s'en occupe pas. Cette décomposition permet de montrer que l'état de Gibbs où on attribue à chaque configuration microscopique son poids de Boltzmann est l'état d'équilibre local particulier dans lequel chaque état pur intervient avec un poids $e^{-\beta F_{\alpha}}$. Dans le cas ferromagnétique, cette décomposition s'écrit, dans la phase basse température,

$$Z = \sum_{S, m(S) < 0} e^{-\beta H} + \sum_{S, m(S) > 0} e^{-\beta H} + \sum_{S, m(S) = 0} e^{-\beta H} \tag{1.5}$$

$$= e^{-\beta F_+} + e^{-\beta F_-} \tag{1.6}$$

D'une manière équivalente, plus physique et moins géométrique, un état pur est un état d'équilibre local dans lequel les fonctions de corrélations connexes à deux points

¹³La version de théorie quantique des champs développée par HAAG et KASTLER [45] considère les formes linéaires positives agissant sur la C^* -algèbre engendrée par les opérateurs *locaux*, c-à-d agissant sur une zone à fermeture compacte de l'espace de Minkovski. La transposition de cette restriction fondamentale dans notre problème à N spins implique qu'on ne pourra pas considérer des opérateurs du type "aimantation totale". En effet, on comprend qu'il serait difficile de donner un sens à la notion d'"état d'aimantation m " qui serait représenté par une densité de probabilité uniforme sur une infinité de configurations de l'espace des phases (à la limite thermodynamique).

s'annulent dans la limite où la distance entre les points tend vers l'infini. Ainsi, pour n'importe quelle observable \mathcal{O} ,

$$\langle \mathcal{O}_i \mathcal{O}_j \rangle - \langle \mathcal{O}_i \rangle \langle \mathcal{O}_j \rangle \xrightarrow{\|i-j\| \rightarrow \infty} 0 \quad (1.7)$$

Cette propriété est dite *propriété de clustering*. Cela revient à dire que dans un état pur les grandeurs intensives ne fluctuent pas. Ainsi, pour un ferromagnétique, il est facile de voir que les états $+$ et $-$ vérifient

$$C(i, j) \equiv \langle S_i S_j \rangle - \langle S_i \rangle \langle S_j \rangle \xrightarrow{\|i-j\| \rightarrow \infty} = 0 \quad (1.8)$$

alors que dans l'état de Gibbs on obtient $C(i, j) = m(T)^2$.

Néanmoins, toujours en considérant le cas ferromagnétique, il est possible de mettre en évidence un problème bien connu des systèmes subissant une décomposition spinodale. Considérons un système possédant une transition ferromagnétique, initialement à l'équilibre à une température $T_i > T_C$ que l'on trempe à $T_f < T_C$. Dans la limite thermodynamique, un tel système évolue en faisant croître indéfiniment des domaines de plus en plus grands de chacune des deux phases '+' et '-' d'aimantation $\pm m(T)$, sans jamais atteindre l'équilibre. Ainsi, il évolue en restant perpétuellement à la frontière entre ses deux états purs, justement la zone que nous avons éliminé de notre décomposition (1.4). Si on regarde les fonctions de corrélations spin-spin de l'état obtenu dans la limite $t \rightarrow \infty$, on a

$$C(i, j) \equiv \langle S_i S_j \rangle - \langle S_i \rangle \langle S_j \rangle \xrightarrow{\|i-j\| \rightarrow \infty} m(T)^2 \quad (1.9)$$

En revanche, pour les états purs, constitués par les systèmes à l'équilibre dans l'une ou l'autre phase, $C(i, j) \rightarrow 0$ quand $\|i - j\| \rightarrow \infty$.

Champ conjugué

Un autre concept important du point de vue expérimental, mais aussi théorique est l'identification d'un champ conjugué au paramètre d'ordre. Tel que si h est le champ conjugué à $M = Nm$ alors le Hamiltonien s'écrit :

$$H(h) = H(0) - hM \quad (1.10)$$

En effet, une fois que celui-ci est identifié on peut contrôler la valeur du paramètre d'ordre. On peut ainsi forcer un composé présentant une transition ferromagnétique à choisir par exemple la phase d'aimantation positive $+m(T)$ en le refroidissant en présence d'un champ magnétique $h > 0$ même très faible.

Longueur de corrélation, susceptibilité et universalité

Une dernière caractéristique des composés présentant une transition de phase continue, également appelée transition du second ordre puisque les singularités ne se manifestent qu'au niveau de la dérivée seconde de l'énergie libre par site, f , est qu'à l'approche de la transition les fluctuations du paramètre d'ordre acquièrent des corrélations à longue portée^{14 15}. Ainsi, si \mathbf{R}_i est la position du spin i ,

$$C(i, j) = r^{2-d-\eta} \exp\left(-\frac{\|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j\|}{\xi}\right) \quad (1.11)$$

$$\text{où } \xi \rightarrow \infty \text{ quand } \epsilon \equiv \frac{T - T_C}{T_C} \rightarrow 0 \quad (1.12)$$

ξ étant la longueur de corrélation et η est un exposant (la dimension anormale du champ) qui est nul pour des fluctuations gaussiennes [44]. En conséquence la susceptibilité par rapport au paramètre d'ordre - la susceptibilité magnétique dans le cas présent-

$$\chi(T) = \frac{1}{N} \left. \frac{\partial M}{\partial h} \right|_{(T, h=0)} \quad (1.13)$$

diverge à l'approche de la transition de phase comme on peut le voir grâce au théorème de fluctuation-dissipation (FDT) [43, 44] qui relie la susceptibilité à l'intégrale des fonctions de corrélation spatiales

$$\chi(T) = \frac{\mu_0^2}{Nk_B T} \sum_{ij} C(i, j) \sim \frac{\mu_0^2}{\rho k_B T} \xi^d \xrightarrow{\xi \rightarrow \infty} \infty \quad (1.14)$$

Enfin, l'un des résultats les plus impressionnants de la physique statistique des transitions de phases du second ordre est que de très nombreux systèmes microscopiquement différents présentent des comportements identiques dès lors qu'on les observe près de leur transition de phase. On peut en particulier définir un ensemble d'*exposants critiques* qui caractérisent les variations des quantités d'intérêt physique au voisinage de la transition. On montre théoriquement¹⁶ et expérimentalement que ces exposants critiques sont les mêmes pour de très nombreux systèmes physiques microscopiquement différents : ils ne dépendent que du type de paramètre d'ordre (aimantation, densité, etc), de sa dimension et de la dimension de l'espace physique [43, 44]. Les systèmes qui présentent les mêmes exposants critiques sont dit appartenir à la même *classe*

¹⁴Cet ordre à longue portée peut néanmoins être détruit dans les systèmes dont l'ensemble des états fondamentaux possède une symétrie continue, comme c'est le cas dans le modèle XY en dimension 2 [46].

¹⁵Ceci peut être vu à l'oeil nu dans le cas d'un fluide proche de son point critique. À l'approche de la transition, les fluctuations de densités atteignent subitement une dimension macroscopique et diffusent la lumière donnant lieu au phénomène d'*opalescence critique* qu'on peut observer par exemple dans le dioxyde de carbone à 31°C (pour peu qu'on dispose d'un échantillon préparé à la bonne pression et densité).

¹⁶...en se basant sur une hypothèse de lois d'échelle (scaling hypothesis), qui trouve sa source dans l'observation qu'à T_C aucune longueur caractéristique n'intervient plus dans la description du système.

d'universalité [47]. Ce résultat se comprend intuitivement car à la transition la taille caractéristique des domaines de chaque phase diverge et il est donc compréhensible que les détails microscopiques (comme le type de réseau, la taille de la maille, etc) qui dépendent du composé considéré ne jouent plus aucun rôle.

1.2.2 La transition de phase thermodynamique dans les verres de spins

Pour des verres de spins la symétrie qui est brisée est beaucoup moins évidente à identifier que dans le cas des composés ferromagnétiques. Il est par contre possible d'identifier un paramètre d'ordre susceptible de discriminer entre la phase haute température paramagnétique désordonnée et la phase verre de spin 'ordonnée'. La difficulté de reconnaître un caractère ordonné à la phase verre de spins vient de ce que cet ordre dépend de la réalisation particulière du désordre gelé. Ainsi, dans la phase verre de spins, l'aimantation est nulle ainsi que toutes les aimantations alternées de vecteur d'onde \mathbf{k}

$$M_{\mathbf{k}} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N m_i e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i} \quad (1.15)$$

De fait, l'existence même d'une vraie transition de phase thermodynamique dans les verres de spins a longtemps été mise en doute. Nous verrons dans la suite les expériences qui plaident en faveur de l'existence de cette transition en trois dimensions. Commençons par imaginer un verre de spins comme un ferromagnétique compliqué possédant un grand nombre de paires d'états purs $(\alpha, -\alpha)$, ($-\alpha$ s'obtenant à partir de α par un retournement global des spins). Ainsi que dans un ferromagnétique la brisure de symétrie de l'espace des phases est donc présente¹⁷ et il est possible de définir un paramètre d'ordre qui distingue le cas ergodique haute température, pour lequel $m_i^\alpha = \langle S_i \rangle_\alpha = 0$, du cas où le système est gelé dans l'état pur α et pour lequel $m_i^\alpha \neq 0$. On peut ainsi définir un paramètre d'ordre d'équilibre, q , qui mesure en moyenne (sur tous les états purs α et sur toutes les réalisations du désordre) cet écart à l'ergodicité par

$$q = \overline{\langle S_i \rangle^2} = \overline{m_i^2} = \overline{\left(\sum_{\alpha} P_{\alpha} m_i^{\alpha} \right)^2} \quad (1.16)$$

où m_i^α est la moyenne thermique du spin i lorsque le système est dans l'état α et $P_{\alpha} = e^{-\beta F_{\alpha}}/Z$ est le poids de l'état pur α . Une subtilité supplémentaire est qu'un seul des états de chaque paire $(\alpha, -\alpha)$ doit être retenu dans le calcul de la somme (sinon q est trivialement nul!). En pratique, ce paramètre d'ordre d'équilibre est de peu d'utilité car dans la phase verre de spins dans laquelle il est non nul, le système n'atteint jamais l'équilibre thermodynamique. On est donc amené à définir un paramètre d'ordre issu

¹⁷...bien que sous une forme faible [48, 49] qui signifie qu'il faut laisser vieillir le système pendant un temps infini avant que la brisure d'ergodicité soit effective.

d'une vision plus dynamique de la transition vitreuse et nommé paramètre d'ordre de Edwards-Anderson [50]

$$q_{\text{EA}} \equiv \lim_{t \rightarrow \infty} \lim_{t_w \rightarrow \infty} \overline{\langle S_i(t_w + t) S_i(t_w) \rangle} = \sum_{\alpha} W_{\alpha} (m_i^{\alpha})^2 \quad (1.17)$$

où W_{α} est la probabilité de tomber dans l'état pur α . Ce paramètre d'ordre mesure le recouvrement résiduel, moyenné sur le désordre, qu'un système, à qui on a laissé un temps $t_w = \infty$ pour trouver un état pur α , conserve indéfiniment avec lui-même : on parle d'*auto-recouvrement* (self-overlap). On peut remarquer que dans un ferromagnétique $q_{\text{EA}} = m^2(T)$: deux configurations ayant la même aimantation $m(T)$ conservent toujours au moins ça en commun. Ce sera aussi la valeur du recouvrement minimum pour un verre de spin dans lequel l'aimantation est non nulle (par exemple parce qu'on le plonge dans un champ magnétique). La différence fondamentale est que le paramètre d'Edwards-Anderson ne contient plus de termes inter-vallées conformément à l'image de la brisure d'ergodicité. W_{α} dépend du bassin d'attraction de chaque état pur pour la dynamique utilisée et ne s'identifie pas en général à P_{α} . C'est le cas des modèles présentant une transition discontinue (définie plus loin).

De même que dans les composés ferromagnétiques, on peut se demander si il existe une longueur de corrélation qui diverge à l'approche de la transition vitreuse et qui permettrait de décrire les systèmes vitreux au voisinage de leur point critique avec le même formalisme que les composés ferromagnétiques : susceptibilité divergente, exposants critiques et pourquoi pas universalité. Dans cet esprit on peut s'intéresser à

$$C_{SG}(i, j) \equiv \overline{C(i, j)^2} \quad (1.18)$$

En effet, près de la température de transition, des corrélations à longue portée interviennent entre les spins, mais ces corrélations peuvent être de nature ferromagnétique $C(i, j) > 0$ ou antiferromagnétique $C(i, j) < 0$ selon la réalisation particulière du désordre et de l'état pur α choisi. On comprend alors que ce soit la quantité $\overline{C(i, j)^2}$ qui acquière un comportement à longue portée.

1.2.3 Susceptibilités

La susceptibilité magnétique moyennée sur le désordre peut être reliée aux fonctions de corrélation spatiales par

$$\chi(T) = \overline{\chi_J(T)} = \frac{\mu_0^2}{N k_B T} \sum_{ij} \overline{C(i, j)} = \frac{1}{N} \sum_{ij} \chi_{ij} \quad (1.19)$$

où J représente une réalisation particulière du désordre. Dans un modèle champ moyen et avec une distribution symétrique des couplages entre les spins, on peut montrer que les termes non diagonaux dans l'expression de $\chi(T)$ s'annulent [51]. On obtient alors :

$$\chi(T) = \chi_0(T) - \frac{\mu_0^2}{k_B T} q \quad (1.20)$$

où $\chi_0(T) = \frac{\mu_0^2}{k_B T}$ est la partie paramagnétique de la susceptibilité qui suit une loi de Curie-Weiss. Ainsi, d'après cette formule, il semble à première vue possible d'identifier la transition vitreuse, T_C , grâce à des mesures de $\chi(T)$ par le point où la susceptibilité d'équilibre présente une singularité¹⁸. Malheureusement, ceci est pratiquement impossible du fait du ralentissement critique qui intervient à la transition vitreuse. Ainsi, il est fondamentalement impossible de mesurer expérimentalement des quantités d'équilibre en dessous de T_C et également très difficile pour des températures T trop proches de T_C . Ainsi, la détermination directe de T_C à partir de $\chi(T)$ est-elle forcément imprécise.

Pour localiser plus précisément la transition, il est fructueux de s'intéresser à la susceptibilité par rapport au paramètre d'ordre. En effet, de même que dans un composé ferromagnétique, la susceptibilité $\chi(T)$ diverge à l'approche de la transition de Curie, dans un verre de spins, il est possible de définir une susceptibilité qui diverge à l'approche de la transition vitreuse par

$$\chi_{SG}(T) = \frac{1}{(Nk_B T)^2} \sum_{ij} C_{SG}(i, j) \quad (1.21)$$

χ_{SG} correspond au recouvrement q engendré par un champ aléatoire de variance unité. En effet, si on branche un champ aléatoire, on va créer localement une aimantation

$$\langle S_i \rangle = \sum_j \chi_{ij} h_j \quad (1.22)$$

et donc

$$q = \frac{1}{N} \sum_i \overline{\langle S_i \rangle^2} = \frac{1}{N} \sum_{ij} \overline{\chi_{ij}^2} \sigma^2 = \chi_{SG} \sigma^2 \quad (1.23)$$

où σ^2 , la variance du champ aléatoire h , apparaît donc comme le champ conjugué au paramètre d'ordre q de la transition vitreuse.

1.2.4 Mesures de susceptibilités, exposants critiques et universalité

Susceptibilités magnétiques

Lorsqu'on parle d'expériences concernant des systèmes vitreux, il est souvent difficile de parler de mesures statiques. En effet, la nature même de la transition qui consiste en une divergence du temps de relaxation empêche toute mesure directe de quantités d'équilibre à suffisamment basse température. Les grandeurs 'statiques' seront

¹⁸Dans les verres de spins en dimension finie, la susceptibilité ne suit pas une loi de Curie-Weiss, néanmoins on s'attend tout de même à voir une partie singulière apparaître liée à la brisure d'ergodicité si une transition de phase thermodynamique existe

donc obtenues indirectement en utilisant des raisonnements de lois d'échelle qui supposent qu'il est possible de décrire la transition vitreuse avec le même attirail théorique que les autres transitions de phases plus familières. La valeur précise de T_C est d'ailleurs, comme nous allons le voir dans ce paragraphe, bien souvent l'une des grandeurs les plus difficiles à obtenir expérimentalement.

Les premières expériences qui indiquent la présence d'une transition vitreuse ont été réalisées par CANNELLA et MYDOSH en 1972 [52]. Ils ont soumis différents échantillons de CuMn, AgMn, AuMn, AuCr à un faible champ magnétique alternatif et ont mesuré la susceptibilité alternative $\chi(\omega, T)$ en fonction de la température pour différentes valeurs de la pulsation du champ ω . Leurs mesures mettent en évidence l'existence d'un pic dont la position précise dépend de la fréquence du champ appliqué. L'existence de ce pic étant interprétée comme l'apparition d'un ordre magnétique à longue portée à la température T_C .

En fait la détermination de T_C peut être affinée en étudiant non plus χ mais en distinguant entre la partie en phase et la partie hors phase de la susceptibilité, $\chi = \chi' + i\chi''$ [53]. Lorsqu'on excite le système avec un champ oscillant de pulsation suffisamment faible, la susceptibilité est en phase avec l'excitation. En revanche, à des fréquences plus élevées un déphasage apparaît qui signale l'apparition de phénomènes hors-équilibre sur des échelles de temps inférieures à $1/\omega$. D'autre part χ'' présente un pic plus marqué en fonction de la température et il est donc possible de déterminer T_C plus précisément en utilisant les courbes de la susceptibilité hors phase (voir figure 1.2). Néanmoins même avec des fréquences extrêmement faibles, cette manière de déterminer T_C conduit systématiquement à une valeur trop élevée.

Une manière de déterminer de manière plus précise la température T_C est d'utiliser la divergence de χ_{SG} à la transition. Il est possible expérimentalement d'accéder à χ_{SG} en mesurant la susceptibilité non-linéaire χ_{nl} définie comme le coefficient en h^3 dans le développement de l'aimantation en fonction du champ magnétique h appliqué [3, 54, 55].

$$m = \chi_0 h - \chi_{nl} h^3 + \dots \quad (1.24)$$

La susceptibilité non-linéaire ainsi définie présente la même singularité que χ_{SG} à la transition. Par exemple, en champ moyen, on montre que [3]

$$\chi_{nl} = \beta \left(\chi_{SG} - \frac{2}{3} \beta^2 \right) \quad (1.25)$$

Exposants critiques

Expérimentalement, de nombreux groupes ont utilisé des mesures de susceptibilités non-linéaire pour accéder à la température de transition et aux différents exposants critiques de la transition vitreuse. Les protocoles expérimentaux varient d'un groupe à l'autre [57, 58, 60, 61]. Par exemple, on peut soumettre un échantillon à un champ de la forme $h(t) = H + h_{ac} \cos(\omega t)$ où $h_{ac} \ll H$. Dans ce cas, la susceptibilité magnétique est donnée par

$$\chi' = \chi_0 - 3\chi_{nl} H^2 + \dots \quad (1.26)$$

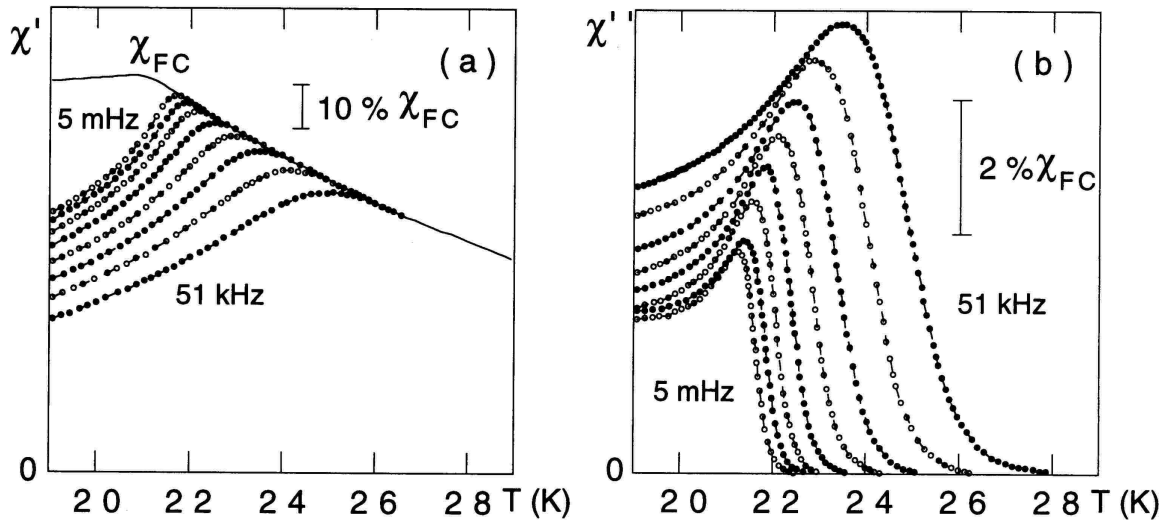


FIG. 1.2 – Parties en phase $\chi'(T, \omega)$ et hors phase $\chi''(T, \omega)$ de la susceptibilité alternative d'un échantillon de $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{TiO}_3$ pour diverses fréquences du champ alternatif appliqué allant de 5 mHz à 51 kHz. L'amplitude du champ alternatif est maintenue inférieure à 0.1 G. D'après [56].

Cette formule est valable tant qu'on peut considérer que les mesures sont effectuées dans la limite statique, c'est-à-dire tant que $\chi'' = 0$. Le champ magnétique uniforme H permet de diminuer la composante hors phase de la susceptibilité, χ'' , de telle manière que la formule 1.26 reste valable jusqu'à des températures plus basses pour une pulsation donnée (voir figure 1.2). $\chi_{nl}(T)$ est alors obtenue par la dépendance quadratique de χ' avec H . La température de transition ainsi que l'exposant γ qui caractérise la divergence de la susceptibilité non-linéaire à la transition sont obtenus conjointement en recherchant un comportement du type

$$\chi_{nl}(\epsilon) \propto \epsilon^\gamma \quad (1.27)$$

En réalisant ces expériences pour différents champs H , il est possible également d'accéder à l'exposant β qui décrit la variation du paramètre d'ordre q au voisinage de T_C

$$q = \epsilon^\beta \quad (1.28)$$

Les valeurs obtenues pour le verre de spin de type Ising $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{TiO}_3$ sont $\gamma \simeq 4.0 \pm 0.3$ et $\beta \simeq 0.54$. Néanmoins ces valeurs sont très sensibles au choix de T_C et une variation de quelques pourcent de T_C conduit à des valeurs très différentes de γ et β . D'autres exposants critiques peuvent être mesurés directement ou calculés à partir des relations habituelles entre les exposants critiques (voir par exemple [44]).

Et l'universalité ?

Les mesures décrites précédemment concernent un exemple de verre de spins possédant des interactions à courte portée. En revanche, les mesures sur des verres de

spins métalliques décrits par une interaction de type RKKY rapportent quant à elles des exposants critiques différents [58, 59, 60] pouvant aller jusqu'à $\gamma = 2.2 - 2.3$ et $\beta = 0.9 - 1.0$ [58, 60]. Ces derniers résultats soulèvent la question de savoir si les verres de spins avec interactions à longue portée et à courte portée tombent dans la même classe d'universalité.

1.2.5 Comportement en champ magnétique

Si expérimentalement l'hypothèse d'une transition de phase à température finie est assez largement favorisée dans les verres de spins à trois dimensions, c'est beaucoup moins clair en présence de champ magnétique. En effet, il n'existe aucune mesure directe qui permet de reconnaître facilement la phase vitreuse de la phase paramagnétique.

Ainsi, des expériences réalisées par MATTSSON et ses collaborateurs [62] sur le verre de spin de type Ising $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{TiO}_3$ plaident pour une absence de transition de phase en champ magnétique. Leurs expériences sont basées sur de mesures de susceptibilités alternatives. Pour chaque pulsation ω du champ appliqué, ils obtiennent dans le plan champ magnétique-température une ligne qui marque le début d'un comportement hors-équilibre sur un temps caractéristique $\tau_\omega(H, T) \sim \frac{1}{\omega}$. En étudiant le déplacement de cette ligne avec ω ils déduisent que la phase hors-équilibre (vitreuse) disparaît à la limite où $\omega \rightarrow 0$.

En revanche dans des verres de spins de type Heisenberg (CuMn, AuFe,...) divers groupes observent une transition de phase en présence de champ magnétique. Dans des expériences qui mesurent l'aimantation, le point où l'aimantation 'Zero Field Cooled'¹⁹ commence à différer de l'aimantation 'Field Cooled' marque l'apparition d'irrégularités caractéristiques de la phase verre de spins [63]. D'autres expériences [64] obtiennent le même résultat en mesurant le couple qui apparaît lorsqu'on prépare un système au point (H, T) et qu'on tourne l'échantillon d'un petit angle par rapport à la direction du champ. Pour un angle suffisamment faible, les spins de l'échantillon tournent en bloc pour s'aligner avec le champ. Cependant la présence d'un terme d'anisotropie induit un couple de rappel. Dans la phase vitreuse ce couple est présent alors que dans la phase paramagnétique dans laquelle les spins peuvent se réorganiser pour satisfaire également le terme d'anisotropie, le couple disparaît. Ces expériences plaident également en faveur d'une phase verre de spins en présence de champ.

Un enjeu de ce type d'expérience est de résoudre une controverse qui existe sur le plan théorique entre deux théories²⁰. L'une (la théorie champ moyen) prédisant l'existence

¹⁹Dans la phase vitreuse, le système n'est pas à l'équilibre thermodynamique. Son état dépend non seulement des paramètres de contrôle extérieurs que sont la température T et le champ magnétique H mais également de la manière dont il a été préparé. Ainsi, dans une expérience qui mesure $M_{\text{ZFC}}(T, H)$, le système est refroidi à température T sous champ nul puis plongé dans un champ H . En revanche dans une expérience où $M_{\text{FC}}(T, H)$ est mesurée, le système est plongé dans un champ H lorsqu'il est dans la phase haute température, puis refroidi en présence de champ. Ce deuxième protocole conduit systématiquement à une aimantation plus élevée dans la phase vitreuse.

²⁰Nous reviendrons plus en détail sur ces théories et leurs prédictions par la suite.

d'une phase verre de spin en présence de champ et l'autre (la théorie des gouttelettes) prévoyant que l'application d'un champ magnétique même infinitésimal détruit l'ordre verre de spins (comme c'est le cas dans un ferromagnétique).

1.2.6 Une possible transition statique dans les verres structuraux

Cette section n'est qu'un bref aperçu, pour des présentations plus détaillées on pourra se rapporter à [31, 65, 66, 67, 68].

Description du phénomène

Lorsqu'on refroidit un liquide suffisamment vite et précautionneusement il est presque toujours possible d'éviter la cristallisation et de conserver le système dans un état liquide jusqu'à des températures inférieures à la température de transition thermodynamique. Ce phénomène appelé *surfusion* provient de ce que la phase liquide reste métastable en dessous de la température de transition. La cristallisation nécessite un germe de la phase solide de taille suffisante pour se produire. La croissance de ce germe nécessitant que le système franchisse une barrière d'énergie libre ΔF et le temps τ nécessaire à ce que cela se produise étant donné par la loi d'Arrhenius $\tau \sim \tau_0 e^{-\beta \Delta F}$ on comprend qu'en abaissant la température on puisse ralentir la formation du germe initial jusqu'à la rendre cinétiquement impossible. Pour la plupart des liquides, tel l'eau ce type de comportement est limité (il est en pratique assez difficile de conserver de l'eau en dessous de 0°C). Néanmoins pour certains liquides (good glass formers) l'obtention de la phase cristalline thermodynamiquement stable est très difficile cinétiquement²¹. Lorsqu'on abaisse la température de ce type de composés on observe une transition vitreuse vers un état 'solide amorphe'. Expérimentalement, la transition vitreuse dans les verres structuraux est essentiellement un phénomène dynamique et nous y reviendrons au paragraphe suivant, néanmoins il est possible de réaliser des expériences qui permettent de spéculer sur une éventuelle transition de phase au sens thermodynamique.

Le paramètre d'ordre

De même que dans les verres de spins, la transition thermodynamique trouve²² son origine dans une brisure d'ergodicité à basse température. L'analogue du paramètre d'ordre d'Edwards-Anderson (en fait historiquement il était connu avant) peut

²¹Un cas extrême est offert par Ba_2O_3 , qui ne cristallise pas même lorsqu'on rajoute volontairement un germe macroscopique de phase solide [30].

²²ou "trouverait" peut-être...

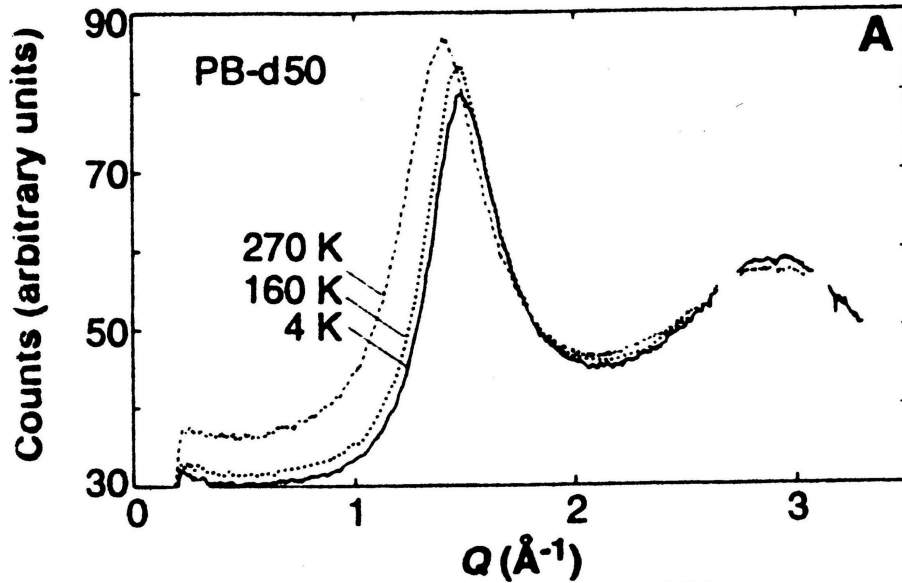


FIG. 1.3 – Facteur de structure statique dans le polybutadiène (d’après [69]).

être défini en s’intéressant aux fluctuations de densité (de même qu’on s’intéressait aux fluctuations du spin dans les verres de spins²³). Une quantité mesurable expérimentalement dans des expériences de diffraction est le facteur de structure $S(\mathbf{Q}, t)$ qui est la transformée de Fourier de la fonction de corrélation densité-densité connexe

$$G(\mathbf{r}, t) \equiv \langle \rho(\mathbf{r}, t) \rho(\mathbf{0}, 0) \rangle - \langle \rho \rangle^2 \quad (1.29)$$

Des expériences de diffraction de neutrons sur des verres structuraux et des polymères vitreux montrent que le facteur de structure statique $S(\mathbf{Q}) \equiv S(\mathbf{Q}, 0)$ (qui peut être interprété comme une image instantanée de la structure) varie peu lorsqu’on passe la transition, suggérant que microscopiquement un verre ressemble beaucoup au liquide surfondu qui lui donne naissance (Le facteur de structure du polybutadiène est représenté figure 1.3). En étudiant de plus près la dépendance de $S(\mathbf{Q})$ avec la température, les auteurs de [69] observent un déplacement et un élargissement du premier pic de diffraction lorsque du polybutadiène est réchauffé progressivement au-dessus de T_g , ces deux quantités étant quasiment gelées dans la phase vitreuse (voir figure 1.3). La position du pic, renseignant sur la distance moyenne entre les chaînes de polymères, décroît lorsqu’on abaisse la température et gèle dans la phase vitreuse. Si on considère que sa largeur, Δ , peut être reliée à la longueur de corrélation ζ entre les positions relatives des chaînes de polymères par $\zeta = 4\pi/\Delta$ on obtient que ζ augmente lorsque la température est diminuée pour finalement geler dans la phase vitreuse à une valeur de $\zeta = 34\text{Å}$ soit environ 50 fois la distance inter-atomique, mettant en évidence un phénomène de (relative) mise en ordre local dans ce composé. Une quantité plus intéressante que $G(\mathbf{r}, t)$ est obtenue à partir de la fonction de diffraction incohérente $S_{\text{inc}}(\mathbf{Q}, t)$: il s’agit de la fonction d’auto-corrélation $G_s(\mathbf{r}, t', t)$ qui mesure la probabilité de retrouver le *même*

²³Une différence néanmoins est l’absence de symétrie \mathbb{Z}_2 dans les verres structuraux. Néanmoins, certains modèles de verres de spins sont également dans ce cas : nous verrons ça au chapitre suivant.

atome, initialement à l'origine à l'instant t , à la position \mathbf{r} à l'instant t' . À partir de cette fonction, il est possible de définir un paramètre d'ordre, qui doit être nul dans la phase ergodique et non nul dans la phase vitreuse, par

$$q = \lim_{t \rightarrow \infty} \lim_{t_w \rightarrow \infty} G_s(\mathbf{r}, t + t_w, t_w) \quad (1.30)$$

Mesures d'entropie configurationnelle

Il est possible via des mesures chaleur spécifique²⁴ de mesurer l'*entropie configurationnelle* S_c d'un liquide surfondu. Cette quantité est définie comme étant la différence d'entropie entre le liquide surfondu à une température T et le solide cristallin correspondant à la même température.

$$S_c(T) = S_{\text{liq}}(T) - S_{\text{crist}}(T) \quad (1.31)$$

S_c mesure donc l'entropie du liquide surfondu retranchée des contributions vibrationnelles, qui sont les seules présentes dans le solide cristallin. Lorsqu'on refroidit un liquide surfondu avec un taux de refroidissement $\Gamma = -\frac{dT}{dt}$ de plus en plus faible (c'est-à-dire qu'on le refroidit de plus en plus lentement), les courbes d'entropie configurationnelle obtenues coïncident toutes à haute température. En revanche, en dessous d'une température $T_g(\Gamma)$, qui décroît lorsque Γ décroît, le système gèle et une valeur limite de S_c est atteinte (une expérience réalisée sur le n-propanol est représentée figure 1.4). Néanmoins, si on extrapole les courbes obtenues pour différents taux de refroidissement à la limite $\Gamma \rightarrow 0$, on obtient une température T_K , dite température de Kauzmann, pour laquelle l'entropie configurationnelle semble s'annuler (voir figure 1.4). Dans cette image, (malheureusement non réalisable en pratique et donc non observable) l'état vitreux obtenu est qualifié d'*idéal* et correspond à une transition thermodynamique *bona fide* (littéralement, 'de bonne foi') dont les singularités sont masquées par des effets dynamiques. Ce scénario a été originellement proposé par ADAM, GIBBS et DI-MARZIO [72, 73]. Néanmoins, l'existence de cette transition thermodynamique est controversée. Tout d'abord, il a été montré que cette transition est absente pour un système de sphères dures polydisperses [74]. Ensuite, dans le cas où les interactions sont à courtes portées et les particules de taille finie, l'existence d'un état vitreux implique qu'il en existe en fait un nombre exponentiel (avec la taille du système) : ainsi, la procédure d'extrapolation qui conduit à une valeur non nulle de T_K ne serait pas justifiée [75].

²⁴En utilisant la formule de thermodynamique $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T}$ à l'intérieur de chaque phase.

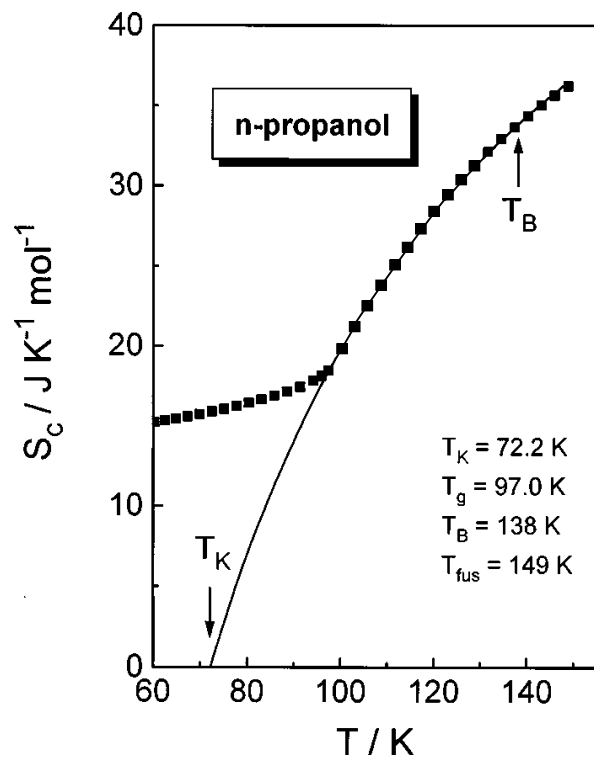


FIG. 1.4 – Entropie configurationnelle pour le n-propanol. La courbe en trait plein représente la courbe extrapolée à la limite $\Gamma \rightarrow 0$ en utilisant $S_c(T) = S_\infty(1 - T_K/T)$. D’après [70].

1.3 La dynamique hors-équilibre

1.3.1 Une dynamique lente

Divergence du temps de relaxation

A l’approche de la transition vitreuse, la dynamique des systèmes vitreux subit un *ralentissement critique*. Le temps de relaxation, τ , augmente de plusieurs ordres de grandeurs pour de faibles variations des paramètres de contrôle (température, densité, taux de cisaillement...) : ce phénomène est commun à tous les systèmes vitreux. Dans les liquides surfondus [30], les polymères, les verres de spins [56] par exemple, ce phénomène est observé lors d’un refroidissement. Pour d’autres systèmes, comme les suspensions colloïdales²⁵, les variations de température influent peu sur l’état du système et la densité est un meilleur paramètre de contrôle. Il a été également observé

²⁵On désigne par suspension colloïdale un système composé de particules mésoscopiques de taille pouvant aller de 10 à 1000 nm en suspension dans un liquide. Pour des densités suffisamment élevées en particules colloïdales, ces composés peuvent présenter des comportements vitreux. Leur caractère mésoscopique les place dans la catégorie des modèles de laboratoire pour l’étude de la transition vitreuse structurale. Voir par exemple [76] pour une introduction.

qu'un cisaillement oscillant permet d'induire des changements de comportements dynamiques dans ces composés [77, 78].

Expérimentalement, on observe ainsi dans le cas des liquides surfondus, une divergence de la viscosité de cisaillement $\eta(T)$ à basse température. De manière pratique (et conventionnelle), un liquide est considéré comme vitreux lorsque sa viscosité $\eta(T)$ atteint 10^{13} Poises. Cela permet de définir expérimentalement une température de transition (dynamique) T_g , en dessous de laquelle il est pratiquement impossible de réaliser des expériences d'écoulement en laboratoire en des temps raisonnables. Pour les polymères, dont la viscosité dépend fortement de la masse molaire, T_g est défini par $\tau(T_g) = 1000$ secondes (on trouve parfois 100 secondes selon les auteurs). Le temps de relaxation microscopique $\tau(T)$ étant accessible par exemple grâce à des mesures de relaxation de constantes diélectriques [79].

Expérimentalement, la variation de la viscosité (ou de manière équivalente du temps de relaxation) avec la température est bien approchée, au voisinage de T_g , par la loi phénoménologique de Vogel-Fulcher-Tammann²⁶ [80]

$$\eta(T) = \eta_\infty \exp\left(\frac{A}{T - T_{VF}}\right) \quad (1.32)$$

Pour un système dont la dynamique obéit à une loi d'Arrhenius, $T_{VF} = 0$ et A représente l'énergie caractéristique des barrières d'énergie à franchir lors de la relaxation. Les systèmes qui se rapprochent le plus de ce cas extrême portent le nom de *verres forts* (strong glasses) dans la classification d'Angell. Ceux qui s'en éloignent le plus portent le nom de *verres fragiles* (fragile glasses). Pour quantifier la fragilité d'un système vitreux on peut réécrire la loi de Vogel-Fulcher-Tammann sous la forme

$$\eta(T) = \eta_\infty \exp\left(\frac{DT_{VF}}{T - T_{VF}}\right) \quad (1.33)$$

en introduisant un paramètre D qui est d'autant plus grand que le verre est fort. La figure 1.5 représente, sous forme d'un diagramme d'Angell, les données obtenues pour différents liquides lorsqu'on approche la température de transition vitreuse. Un exemple de verre fort est donné par le verre de silice SiO_2 , pour lequel $D \sim 100$, qui est donc un verre assez atypique. Les exemples de verres les plus fragiles étant obtenus dans les matériaux ioniques, pour lesquels D va jusqu'à 5 et les verres polymériques²⁷ parmi lesquels les plus fragiles atteignent $D \sim 2$. Ces systèmes ont un comportement qui s'éloigne fortement d'une loi d'Arrhenius. Cette différence s'interprète par l'existence de comportements collectifs qui conduisent à l'existence de barrières d'énergies libre de toutes tailles dans l'espace des phases. Pour ces systèmes le temps caractéristique diverge à une valeur finie de la température²⁸.

Une observation intéressante - et qui vient renforcer l'image d'une transition thermodynamique *bona fide* dans les verres structuraux - est que la température dynamique T_{VF} est souvent très proche de la température statique T_K d'annulation (extrapolée) de

²⁶En fait cette loi phénoménologique historiquement introduite pour décrire la dépendance en température de la viscosité de cisaillement reste valable pour d'autres types de perturbations extérieures (électrique, optique, thermique, etc) et les fonctions de réponses que l'on obtient présentent toutes des

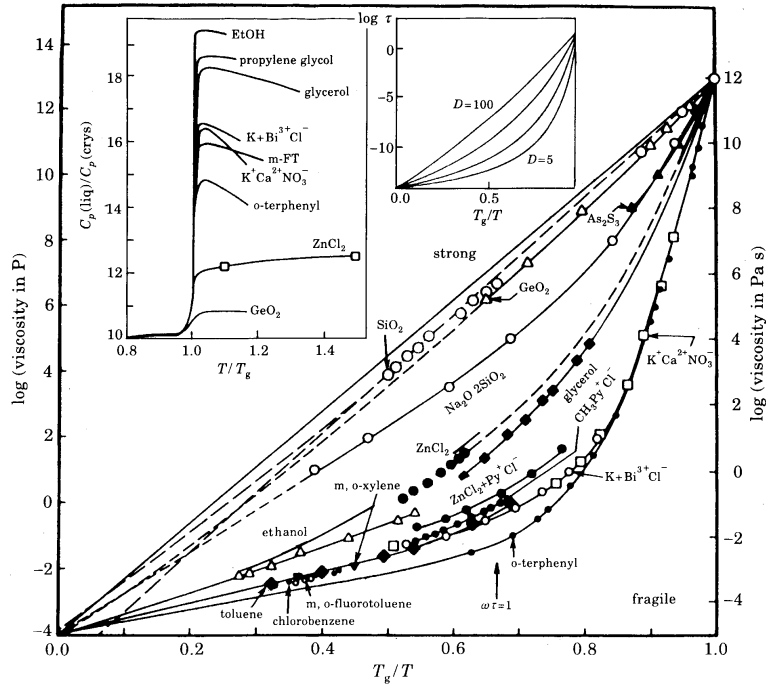


FIG. 1.5 – Diagramme d'Angell. Dans ce diagramme, les verres les plus forts sont représentés par une ligne quasiment droite, alors que les verres les plus fragiles présentent une forte courbure. D'après Réf. [83, 85].

l'entropie configurationnelle. Une manière de relier les aspects statiques et dynamiques de la transition vitreuse a été proposé par ADAM et GIBBS [73] (voir également [70])

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{C}{TS_c(T)}\right) \quad (1.34)$$

La paramétrisation de $S_c(T)$ utilisant (1.32) et (1.34) est représentée figure 1.4. Dans le cas des verres de spins, nous avons vu au chapitre précédent que $\tau(T, h)$ peut être déterminé comme le moment où les expériences de mesures de susceptibilité alternatives tombent hors-équilibre. Dans ce contexte, on définit la divergence de $\tau(T)$ au voisinage de la transition de phase à T_C par un exposant critique dynamique.

Relaxation vers l'équilibre

Une autre caractéristique universelle de la dynamique des systèmes vitreux à l'approche de la transition vitreuse est la forme *non exponentielle* en fonction du temps

temps de relaxation divergeant au voisinage de T_{VF} .

²⁷...pour lesquels le classement est réalisé à partir de mesures de temps de relaxation.

²⁸La loi de Vogel-Fulcher-Tammann peut être obtenue par le modèle du 'volume libre' [81]. Néanmoins, d'autres formes fonctionnelles ont été proposées pour lesquelles $\tau(T)$ ne présente pas de divergence à une température finie. C'est le cas de la loi en exponentielle de l'inverse de la température au carré $\tau(T) \propto \exp\left(\frac{const}{T^2}\right)$ [82, 83].

de la relaxation des fonctions d'auto-corrélation aux temps longs. Il se trouve que celle-ci est bien approchée par une *exponentielle étirée*²⁹ [88]

$$\phi(t) = \exp\left(- (t/\tau)^\beta\right) \quad (1.35)$$

Dans cette équation la dépendance de τ avec la température est bien paramétrée par la loi de Vogel-Fulcher-Tammann, en revanche celle de β est beaucoup plus variable d'un système à l'autre. De manière générale $\beta(T)$ est une fonction croissante de la température comprise entre 0 et 1 ($\beta = 1$ correspondant à la relaxation exponentielle "normale" attendue à haute température) et la relaxation est de ce fait plus lente qu'une relaxation purement exponentielle³⁰. Néanmoins, de manière assez surprenante, de nombreux systèmes vitreux aussi différents que des polymères vitreux, des gels colloïdaux, des systèmes modèles pour décrire des verres de spins présentent une valeur de β extrapolée proche de $\frac{1}{3}$ à l'endroit où τ diverge [89].

1.3.2 Vieillessement

Les trois temps

Dans la sous-section précédente nous nous sommes intéressés à caractériser le comportement d'un système vitreux en introduisant deux temps naturels. Le premier, le temps ergodique τ , mesure le temps que le système met pour visiter l'espace des phases : ce temps devient rapidement infini à l'approche de la transition vitreuse et reste strictement infini (ce qui implique la brisure d'ergodicité) dans la phase vitreuse. Le deuxième, la durée de l'expérience t , correspond à la séparation entre deux mesures effectuées sur le système dans le but, par exemple, d'obtenir des fonctions de corrélations qui renseignent sur la dynamique des *fluctuations d'équilibre*. Ainsi, les expériences présentées précédemment supposent qu'on est dans une région (de température, champ, densité...) dans laquelle on est capable d'atteindre l'équilibre. C'est-à-dire où le temps accessible à l'expérience $t_{\max} > \tau$. Dans de nombreux systèmes physiques, cette dernière condition est rapidement vérifiée et les propriétés du système sont alors stationnaires : les fonctions de corrélation à deux temps ne dépendent plus que de la différence des temps. En revanche, dans la phase vitreuse, on ne peut pas espérer atteindre l'état stationnaire et donc les quantités à deux temps ne seront plus invariantes par translation temporelle : elles dépendront de *l'âge du système*. Ce phénomène est

²⁹L'histoire de l'utilisation de cette fonction remonte loin puisqu'elle a été introduite pour la première fois par KOHLRAUSCH en 1847 [86] pour décrire l'évolution des jarres de Leiden puis appliquée ensuite à l'étude de la relaxation diélectrique par WILLIAMS et WATTS [87]. Cette forme de la relaxation ne décrit que l'étape ultime de la relaxation des fonctions d'auto-corrélation vers 0 : d'autres phénomènes, que je décris plus loin, pouvant se produire avant.

³⁰On peut voir la relaxation en exponentielle étirée comme une superposition de relaxations exponentielles avec un large spectre de temps caractéristiques : le début de la relaxation est dominée par les temps caractéristiques courts et la fin par les temps caractéristiques les plus longs.

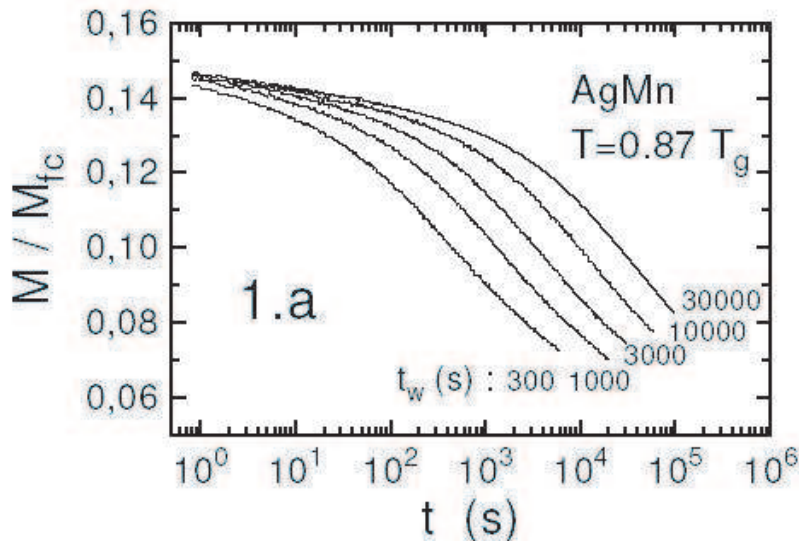


FIG. 1.6 – Aimantation Thermo-rémanente obtenue dans le verre de spin $\text{AgMn}_{2,6}$ pour différentes valeurs du temps d'attente t_w . D'après Réf. [90].

appelé *vieillessement*, et peut être étudié grâce aux fonctions d'auto-corrélation et de réponse. La définition précise de l'âge d'un système vitreux n'est pas toujours aisée étant donnée qu'il dépend du protocole expérimental utilisé. Néanmoins, si on considère un protocole simple dans lequel le système, initialement à l'équilibre dans sa phase ergodique, est trempé à une température $T < T_C$, l'âge peut être défini sans ambiguïté comme le temps écoulé depuis la trempe. On est donc conduit à introduire un troisième temps, t_w (pour 'waiting time'), qui mesure le temps qu'on a laissé vieillir le système avant de réaliser les mesures.

Vieillessements dans la phase vitreuse ($\tau = \infty$)

Considérons l'expérience précédente dans laquelle, à l'instant $t = 0$, un verre de spin est trempé à une température $T < T_C$ en présence d'un faible champ magnétique³¹. On attend alors un temps t_w durant lequel on laisse le système vieillir. L'aimantation M_{FC} est mesurée. À t_w , on coupe le champ extérieur et on mesure $M_{\text{TRM}}(t + t_w)$ ³². La quantité $M_{\text{TRM}}(t + t_w)/M_{FC}(t_w)$ s'obtient comme une intégrale de fonctions de réponse et à ce titre permet d'observer le vieillissement. Le résultat de cette expérience sur $\text{AgMn}_{2,6}$, un verre de spin métallique, est représenté sur la figure 1.6. La décroissance est d'autant plus lente que la période de vieillissement préliminaire a été longue. De façon plus quantitative, le temps de relaxation³³ est de l'ordre de l'âge du système, $\tau(t_w) \sim t_w$. Des expériences analogues peuvent être réalisées dans d'autres systèmes

³¹Le cas d'un champ fort sera discuté plus loin.

³²pour Thermo-Remanente Magnetization = aimantation thermo-rémanente

³³qu'on peut définir par $\left(\frac{dM_{\text{TRM}}}{d \ln t}\right)(\tau(t_w)) = 0$ en accord avec (1.35). À ne pas confondre avec le temps ergodique $\tau = \lim_{t_w \rightarrow \infty} \tau(t_w)$.

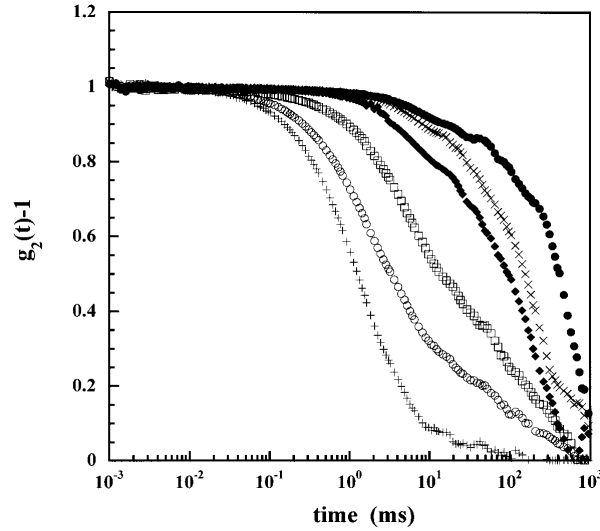


FIG. 1.7 – (a) Vieillessement d’un verre colloïdal de Laponite. La fonction d’auto-corrélation de l’intensité lumineuse $g_2(t) = \frac{\langle I(t+t_w)I(t) \rangle}{\langle I(t_w) \rangle^2}$ est représentée pour différentes valeurs de l’âge du système 10, 20, 30, 40, 50 et 60 minutes. L’âge du système étant défini dans ce contexte comme le temps écoulé depuis l’arrêt d’un forçage alternatif. D’après Réf. [77].

vitreux avec des résultats comparables. La figure 1.7 montre le résultat d’expériences de vieillissement dans la laponite, un gel colloïdal.

L’examen des résultats expérimentaux suggère que l’évolution dynamique des systèmes vitreux dans leur phase vitreuse peut être vue comme résultant de deux types de processus distincts ayant lieu sur des échelles de temps différentes. Un premier cas limite est obtenu lorsque $t \ll t + t_w$ (strictement parlant c’est $t + t_w$ et non t_w qui mesure l’âge du système). Dans ce cas la dynamique observée est stationnaire : seuls les processus rapides ont le temps de se produire (relaxation β) et le système ne voit pas qu’il est hors-équilibre³⁴. En particulier, on peut définir

$$C_{\text{stationnaire}}(t) \equiv \lim_{t_w \rightarrow \infty} C(t + t_w, t_w) \quad (1.36)$$

qui tend vers une limite non nulle (égale à q_{EA} dans le cas des verres de spins) à la limite $t \rightarrow \infty$. Cette région correspond au plateau qui se développe lorsque $t_w \rightarrow \infty$ (dans le cas de la figure 1.6, il faut soustraire une partie stationnaire [90] pour que le plateau apparaisse clairement). En revanche, lorsque $t \sim t + t_w$ la relaxation inclue des processus plus lents (relaxation α)³⁵ et la fonction de corrélation dépend alors pleinement de t et t_w : les effets hors-équilibre sont visibles. En tenant compte de ces deux cas limites, on peut séparer la fonction de corrélation en

$$C(t + t_w, t) = C_{\text{stationnaire}}(t) + q C_{\text{vieillissante}}(t + t_w, t_w) \quad (1.37)$$

³⁴Dans le cas des verres structuraux, on parle d’*effet cage* : durant cette phase de la dynamique seules les vibrations sur place sont autorisées de sorte que chaque molécule conserve les mêmes voisins.

³⁵il s’agit de processus activés.

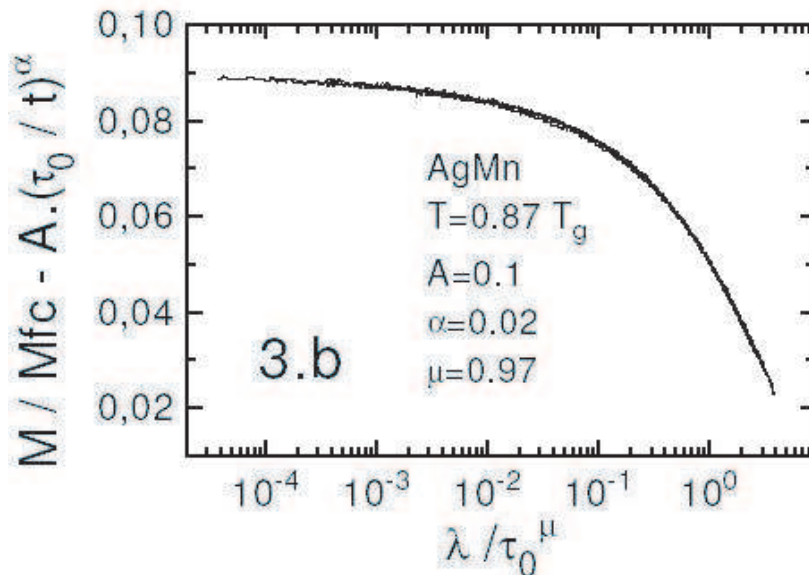


FIG. 1.8 – Données identiques à celles de la figure 1.6 mais représentées en fonction de la variable réduite λ .

où q est le paramètre d'Edwards-Anderson. Il est alors possible d'exprimer que les propriétés dynamiques du système ne dépendent que de son âge $t + t_w$ en écrivant

$$C_{\text{vieillissante}}(t + t_w, t_w) = f\left(\frac{t}{t + t_w}\right) \quad (1.38)$$

Cette loi d'échelle dynamique suffit à décrire de nombreux systèmes hors-équilibre. C'est le cas de la décomposition spinodale et de la mise en ordre de phase d'un ferromagnétique. On dit que ces systèmes présentent du *vieillissement simple* (full aging). En revanche, pour les verres de spins, l'âge du système est mieux représenté par $(t + t_w)^\mu$ avec $\mu < 1$: on parle de *sous vieillissement* (sub aging). Il s'en suit que pour que les courbes expérimentales d'aimantation thermo-rémanente se superposent il faut utiliser une variable λ définie par $\frac{d\lambda}{\tau_0^\mu} = \frac{dt}{(t + t_w)^\mu}$ (où τ_0 est un temps microscopique). Le résultat de cette reparamétrisation est présenté figure 1.8. Enfin, le cas où $\mu > 1$ a reçu le nom de *super vieillissement* (super aging). Néanmoins, KURCHAN [92] a montré récemment que cette forme de loi d'échelle est inconsistente. En effet, supposons qu'on choisisse trois temps $1 \ll t_1 < t_2 < t_3$ tels que $t_2 \sim t_1^\mu$ et $t_3 \sim t_2^\mu$ et $\mu > 1$ alors, à la limite $t_1 \rightarrow \infty$, $0 < C_{\text{vieillissante}}(t_2, t_1), C_{\text{vieillissante}}(t_3, t_2) < 1$ et on peut même choisir les trois temps de sorte que ces deux fonctions de corrélations soient aussi proche de 1 qu'on le souhaite. En revanche, $t_3/t_1^\mu \rightarrow \infty$ et par conséquent $C_{\text{vieillissante}}(t_3, t_1) = 0$, ce qui semble assez naturellement incohérent (et cela peut être démontré [92]) avec $C(t_3, t_2) \simeq C(t_2, t_1) \simeq 1$. De même que pour les verres de spins, des expériences de vieillissement peuvent être réalisées sur des verres structuraux, des polymères vitreux, du fromage [91] : on mesure alors l'évolution des propriétés mécaniques. Dans une expérience de mesure de susceptibilité on mesure la susceptibilité alternative en fonction de l'âge du système, $\chi(\omega, t_w)$. On observe dans ces expériences deux pics à des fréquences bien séparées correspondant à deux échelles de temps caractéristiques dans

l'évolution du système. Un pic β situé à des hautes fréquences et correspondant à des processus rapides et un pic α situé à des fréquences de l'ordre de $\frac{1}{t_w}$ et correspondant aux processus lents.

Vieillessement interrompu ($\tau < \infty$)

En pratique, il est également possible d'observer des phénomènes de vieillissement dans la phase désordonnée (paramagnétique, liquide, ...) proche de la transition vitreuse. En effet, si on prend l'exemple d'un verre de spin, le temps ergodique $\tau(H, T)$ peut être extrêmement grand dans la phase paramagnétique de telle sorte que pour les expériences telles que $t_w \ll \tau$, tout se passe comme si $\tau = \infty$ et on observe du vieillissement décrit par (1.37). En revanche, pour des expériences plus longues, le système atteint l'équilibre et ne vieillit donc plus au-delà de $t_w \simeq \tau$ de sorte que $C_{vieillissante}(\tau, t_w, t) = f(\frac{t}{\tau})$. On parle de *vieillessement interrompu*. On peut le résumer par

$$C_{vieillissante}(\tau, t_w, t) = f\left(\frac{t}{g(\tau, t_w)}\right) \quad (1.39)$$

$$\text{où } g(\tau, t_w) \simeq \min(\tau, t_w) \quad (1.40)$$

Dans les verres de spins, on peut mesurer $\mu(H, T)$ en fonction du champ appliqué. Expérimentalement, quand on augmente H à T constante, $\mu(H, T)$ diminue (le système présente de plus en plus de sous vieillissement) jusqu'à devenir nul dans la phase paramagnétique [93].

1.3.3 Rajeunissement et mémoire

Les expériences décrites jusqu'à présent restent relativement simples et les propriétés observées découlent simplement du caractère perpétuellement hors-équilibre des systèmes vitreux : c'est ainsi que le même type de phénomènes peut être observé dans d'autres cas plus classiques tels que la décomposition spinodale (voir la revue de BRAY [94]). En revanche, des expériences beaucoup plus surprenantes peuvent être réalisées : ils s'agit d'expériences dites de *rajeunissement* et de *mémoire*. De telles expériences imposent des contraintes assez fortes sur les modèles théoriques qui aspirent à décrire la phase vitreuse. Et ces expériences suscitent donc depuis quelques années un intérêt croissant.

Le premier type d'expérience qui met en évidence ces phénomènes consiste à réaliser des *cycles en température*, pour étudier l'influence réciproque que peuvent avoir des relaxations à des températures différentes. Le cas d'un cycle négatif est représenté figure 1.9. Le système est d'abord trempé à $T_1 = 12\text{K} < T_C = 16.7\text{K}$. On le laisse relaxer pendant un temps t_1 , puis on le refroidit à $T_2 = 10\text{K}$ pendant un temps t_2 . Enfin la température est ramenée à T_1 . Le résultat surprenant est que le temps passé à vieillir à une température plus basse semble n'avoir aucune influence sur la relaxation entamée

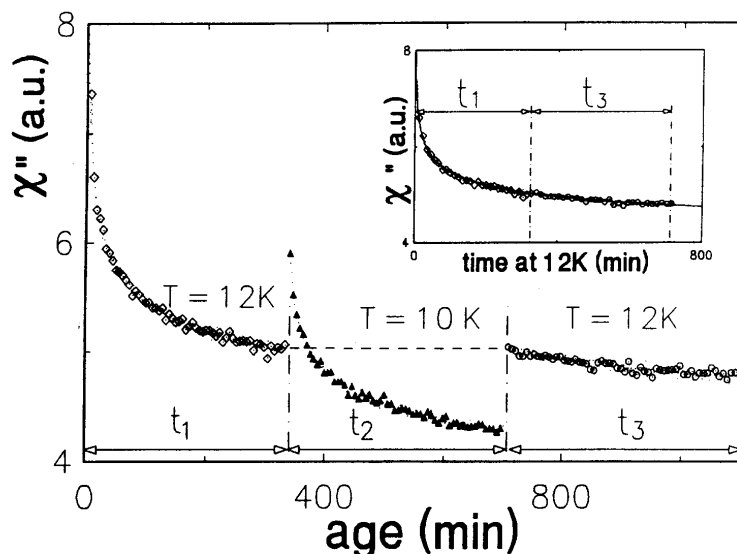


FIG. 1.9 – Cycle négatif en température réalisé sur un échantillon de $\text{CdCr}_{1.7}\text{In}_{0.3}\text{S}_4$. La relaxation à $T = 10\text{K}$ n'influence pas celle à $T = 12\text{K}$ comme le montre la continuité de la courbe de la susceptibilité hors phase χ'' obtenue en supprimant la partie centrale. D'après la Réf. [90].

à T_1 qui reprend là où elle en était lorsque la température est ré-augmentée. Le système présente une *mémoire* : l'état atteint après la phase de vieillissement initiale à T_1 est 'stocké' d'une manière ou d'une autre par le verre de spin, n'est pas perturbé par un temps d'attente à une température inférieure, et peut être 'récupéré' lorsqu'on ramène le système à la même température. En revanche, si on réalise une expérience analogue mais pour laquelle $T_C > T_2 > T_1$, la relaxation dans la troisième phase de l'expérience recommence comme si le système venait d'être trempé depuis la phase haute température : on parle alors de *rajeunissement*³⁶. Il a oublié l'âge qu'il avait atteint lors de la première partie de sa 'vie' à T_1 et repart à zéro. En pratique, un écart de température ΔT minimum est nécessaire pour obtenir ces effets de manière aussi pure, sinon le comportement obtenu est plus mitigé : le rajeunissement n'est que partiel pour un réchauffement temporaire à $T + \Delta T$ et le vieillissement à une température $T - \Delta T$ s'*accumule* en partie avec celui à T [90].

Une expérience encore plus surprenante concernant l'effet de mémoire consiste à refroidir un verre de spins par paliers successifs. Lorsqu'on le réchauffe, on s'aperçoit qu'il a mémorisé le vieillissement effectué à *chacun* des différents paliers (voir par exemple [95, 96, 97]), bien entendu au cours du réchauffement l'information stockée est irrémédiablement effacée, comme on doit s'y attendre d'après les expériences de rajeunissement. Une autre caractéristique est que les vieillissements effectués à des températures différentes sont essentiellement indépendants (voir figure 1.10).

³⁶Dans le cas où $T_2 > T_C$, ce résultat n'aurait rien d'étonnant. Le point important c'est qu'une augmentation faible de température, *tout en restant dans la phase vitreuse*, produit le même effet.

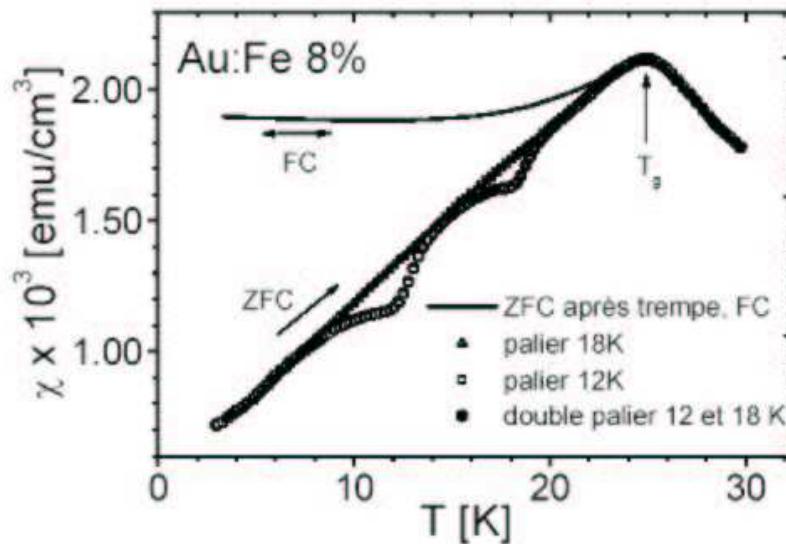


FIG. 1.10 – Courbes d’aimantations obtenues lors du réchauffement pour différents protocoles de refroidissement correspondant à la présence ou non de paliers de 1000 secondes à 12 et/ou 18K. On observe très clairement que les paliers réalisés à 12 et 18K sont récupérés de manière indépendante. D’après Réf. [93].

Les effets de mémoire sont également observés dans d’autres types de systèmes vitreux (verres colloïdaux, polymériques) bien que de manière beaucoup moins nette que dans les verres de spins ; dans ce type de systèmes la tendance générale est à une plus grande accumulation du vieillissement : chaque palier effectué dans la phase vitreuse aide le système à relaxer vers l’équilibre.

1.4 Modèles et méthodes théoriques

1.4.1 Étude de la statique

Méthode des répliques

Dans l’étude des propriétés statiques des systèmes vitreux on est confronté à deux types de fluctuations dans les grandeurs physiques : les fluctuations thermiques habituelles, mais également les fluctuations d’un échantillon à l’autre qui apparaissent du fait de la nature aléatoire du désordre gelé. Ainsi, la fonction de partition et l’énergie libre d’un échantillon particulier correspondant à une réalisation J du désordre seront notées :

$$Z[J] = \text{Tr} (e^{-\beta H[J]}) \quad (1.41)$$

$$F[J] = -\frac{1}{\beta} \log (Z[J]) \quad (1.42)$$

où $\beta = \frac{1}{k_B T}$ est l'inverse de la température. Ensuite, il est naturel de s'intéresser aux propriétés typiques de l'ensemble des échantillons possibles en prenant la moyenne sur les réalisations du désordre J . Pour cela on a besoin de l'énergie libre moyennée sur le désordre :

$$F = \overline{F[J]} = \int F[J] \mathcal{P}(J) dJ = -\frac{1}{\beta} \int \log(Z[J]) \mathcal{P}(J) dJ \quad (1.43)$$

Où le désordre gelé est distribué avec la densité de probabilité $\mathcal{P}(J)$. Autant il est naturel de s'intéresser à $\overline{F[J]}$, car on calcule la moyenne d'une grandeur extensive mesurable expérimentalement ; autant $\overline{Z[J]}$ est une quantité beaucoup moins intéressante. Tout d'abord, ce n'est pas une quantité mesurable expérimentalement. D'autre part, elle croît exponentiellement vite avec la taille du système, ainsi, à basse température, seules les réalisations du désordre qui, par chance, sont non frustrées vont contribuer à $\overline{Z[J]}$: ce qui n'est évidemment pas ce qui nous intéresse. Néanmoins, dans la phase haute température (paramagnétique dans le cas des verres de spins) les effets du désordre ne sont plus si importants que ça -ce qui compte ce sont plus les effets entropiques liés au nombre et à la nature des degrés de liberté du système- et on obtient

$$f^{\text{recuite}} \equiv \frac{1}{\beta N} \ln \overline{Z[J]} = \frac{1}{\beta N} \overline{\ln Z[J]} \equiv f^{\text{trempee}} \quad (1.44)$$

L'énergie libre f^{recuite} correspond à une expérience où le désordre gelé peut s'adapter pour réduire la frustration et donc abaisser l'énergie. Pour obtenir la quantité intéressante f^{trempee} , on est confronté au problème de calculer $\overline{\ln Z[J]}$, ce qu'on ne sait pas faire directement dans la plupart des cas. Heureusement, on dispose d'un truc [98] qui utilise l'égalité

$$\ln x = \lim_{n \rightarrow 0} \frac{x^n - 1}{n} \quad (1.45)$$

Ainsi, on peut obtenir $\overline{\ln Z[J]}$ en calculant $\overline{Z[J]^n}$ pour n entier et en prenant un prolongement analytique de la formule obtenue en 0. $\overline{Z[J]^n}$ s'interprète comme la fonction de partition d'un système constitué de n répliques du système : c'est-à-dire de n copies du système avec le même désordre gelé. Néanmoins, cette méthode soulève quelques problèmes liés au fait qu'il n'est pas légitime de prolonger analytiquement une fonction définie sur un ensemble sans point d'accumulation³⁷.

Les modèles champ moyen

Une approximation simplificatrice courante en physique statistique consiste à remplacer le champ local présent en un point de l'espace par sa valeur moyenne sur tout l'échantillon. En négligeant les fluctuations, on obtient un problème plus simple qui a plus de chances d'être analytiquement soluble. L'inconvénient est que toute l'information spatiale est perdue. Pour un modèle de spins, on écrit $h_i = \sum_{j \in \mathcal{V}(i)} J_{ij} S_j \simeq \langle h \rangle$

³⁷ou alors cela nécessite que Z^n ne croisse pas trop vite, ce qui n'a aucune raison d'être *a priori* vrai dans les systèmes désordonnés. Un contre-exemple est proposé par DERRIDA [99]. Ainsi, dans de nombreux problèmes, le prolongement en $n = 0$ de la solution naïve ('replica symmetric') conduit à un mauvais résultat (ceci sera approfondi dans le chapitre suivant).

où $\mathcal{V}(i)$ dénote les sites voisins du site i pour lesquels $J_{ij} \neq 0$. Cette approximation devient exacte lorsque les fluctuations du champ local sont négligeables, c'est-à-dire soit en dimension infinie où le nombre de voisins (pour un réseau hypercubique) $\nu = 2d \rightarrow \infty$, soit dans un modèle où les interactions à courtes portées sont remplacées par des interactions entre tous les spins. Néanmoins, pour $d > d_c$ la *dimension critique supérieure*, les fluctuations deviennent 'irrelevantes' au sens où les exposants critiques sont les mêmes que ceux obtenus à la limite $d \rightarrow \infty$. Dans le cas des verres de spins, $d_c = 6$ [100]. En revanche, des quantités non universelles, comme la température de transition, peuvent continuer à dépendre de la dimension.

Théories d'échelle : modèle des gouttelettes

Dans le cadre des approches de renormalisation, il a été proposé au cours des années 1980 une approche de la phase verre de spins en dimension finie basée sur des lois d'échelle et des approches de renormalisation de type Migdal-Kadanoff. C'est MC MILLAN [101] qui le premier a introduit une théorie de renormalisation dans l'espace réel pour les verres de spins. Son approche amène naturellement à distinguer trois cas selon que les échelles caractéristiques d'énergies $J(L)$, croissent, restent constantes ou décroissent lorsque la taille L jusqu'à laquelle on a renormalisé augmente. Dans les deux premiers cas, le système possède uniquement une transition thermodynamique à température nulle alors que dans le second cas il existe une température de transition finie T_C . Il reprend également la description de la phase verre de spins comme un système à deux niveaux [102, 103] mais cette fois ci avec des barrières d'énergie dépendant de la taille à laquelle on regarde le système.

Considérons tout d'abord un ferromagnétique à $T < T_C$ et supposons qu'il se trouve à l'équilibre dans la phase $+$. Les excitations de basse énergie sont alors constituées par des *bulles* de phase $-$. Une bulle de taille L ayant une énergie libre proportionnelle à sa surface $F(L) \simeq \gamma(T)JL^{d-1}$ où γ est un facteur qui dépend de la forme de la bulle³⁸ et de la température. À température T , on ne peut créer que des bulles dont l'énergie libre est au maximum d'ordre $k_B T$. Ainsi, si $d > 1$, les bulles atteignent une taille maximale de l'ordre de $L^*(T) = (T/\gamma J)^{\frac{1}{d-1}}$ et la phase ferromagnétique peut exister à basse température. En revanche, si $d \leq 1$, l'énergie d'une bulle décroît quand L augmente (ou reste d'ordre 1 pour $d = 1$). On peut donc créer des bulles de toutes tailles qui vont détruire l'ordre à longue portée. On en déduit que l'ordre ferromagnétique ne peut exister en dimension 1 qu'à température strictement nulle.

L'hypothèse de la théorie des gouttelettes est que pour $T < T_C$, une seule paire d'états $(\alpha(T), -\alpha(T))$ est pertinente pour décrire la phase verre de spins. Les excitations de basse énergie sont, dans le cas des verres de spins, nommées *gouttelettes* de taille L . À température nulle, il est possible de définir précisément la gouttelette de volume L^d entourant i comme le domaine de spins, retournés par rapport au fondamental, contenant i d'énergie la plus basse. Une première différence avec le cas ferromagnétique est

³⁸ qui dépend du réseau et de la température dans un modèle sur réseau [104], mais je ne m'intéresserai pas à ces effets subtiles en les rejetant dans le terme γ et en ayant à l'esprit l'image d'un système continu pour lequel les bulles sont sphériques.

que maintenant les gouttelettes n'ont aucune raison d'être sphériques. On peut même les supposer fractales avec une dimension $d - 1 < d_s < d$ ³⁹. Il est également naturel de supposer que l'énergie moyenne d'une gouttelette puisse s'écrire $E(L) \simeq \Upsilon(T)L^\theta$ ⁴⁰. Ainsi, on peut définir une *dimension critique inférieure* d_i en dessous de laquelle l'ordre verre de spin est détruit par les excitations de type gouttelettes : cette dimension est telle que $\theta(d_i) = 0$. Les simulations de BRAY et MOORE [105] avec des distributions gaussiennes des couplages montrent que cette dimension se situe entre 2 et 3. D'autre part, leurs exposants θ sont en bon accord avec ceux obtenus par des méthodes de renormalisation dans l'espace réel [106, 105]. Une seconde différence avec le cas ferromagnétique tient au fait qu'alors que les bulles avaient toutes sensiblement la même énergie, les gouttelettes sont maintenant distribuées avec une densité d'énergie large. Dans le cas où la température est finie, on considère l'énergie libre à la place de l'énergie. BRAY et MOORE ont montré que la probabilité de trouver une gouttelette⁴¹ de taille L d'énergie libre F_L suit la loi d'échelle :

$$P_L(F_L) = \frac{1}{L^\theta} \rho_L \left(\frac{F_L}{L^\theta} \right) \quad (1.46)$$

et la fonction d'échelle $\rho_L \rightarrow \rho_\infty$ quand $L \rightarrow \infty$. La fonction d'échelle obtenue numériquement en dimension 2 est représentée sur la figure 1.11.

Transition vitreuse [107] : Pour $T = 0$, les spins sont gelés et les fonctions de corrélations connexes $C_{ij}(T = 0)$ sont nulles. À température faible mais non nulle, il est facile de voir que les contributions dominantes à $C_{ij}(T)$ viennent des gouttelettes thermiquement activées qui contiennent à la fois i et j ⁴². Auquel cas C_{ij} est d'ordre q_{EA} . En moyennant, on obtient

$$C_{ij}^{SG} = \overline{C_{ij}^2} \sim q_{\text{EA}}^2 P(F(\|i - j\|) \leq k_B T) \simeq q_{\text{EA}}^2 k_B T \rho_\infty(0) \|i - j\|^{-\theta} \quad (1.47)$$

Ce comportement en loi de puissance des fonctions de corrélations est surprenant si on se réfère au cas ferromagnétique où la décroissance est exponentielle. La différence essentielle entre les deux cas provient de l'existence des excitations d'énergie nulle $\rho_\infty(0) > 0$ dans le cas verre de spins. La décroissance lente de C_{ij}^{SG} permet d'expliquer pourquoi la susceptibilité χ_{SG} est divergente à basse température en dimension 3 où $\theta \simeq 0.23$.

³⁹Les propriétés de l'interface peuvent être décrites par des modèles de polymères (quand $d = 2$) ou de variétés (quand $d > 2$) en environnement aléatoire [10]. La dimension fractale de la gouttelette étant liée à la rugosité de l'interface.

⁴⁰Un raisonnement rapide donne une valeur de $\theta \leq \frac{d-1}{2}$. On considère pour cela une interface de dimension $d - 1$ (à qui on ne permet même pas d'être fractale pour abaisser son énergie : c'est ce qui fait qu'on va obtenir une borne supérieure pour θ) contenant L^{d-1} spins. Une approximation simple consiste alors à considérer les liens retournés comme aléatoirement satisfaits ou frustrés et donne donc une énergie d'interface $L^{\frac{d-1}{2}}$. Cet argument possède une faille car il ne considère pas que dans l'état initial les liens sont plutôt satisfaits. Néanmoins, des procédures de renormalisation dans l'espace réel conduisent à la même limite sur θ .

⁴¹en fait ils ne considéraient pas exactement des gouttelettes, mais leur approche est néanmoins équivalente.

⁴²Si il ne peut pas exister de gouttelettes contenant i et j alors le retournement du spin en i n'a aucune influence sur l'état du spin en j et la corrélation C_{ij} est nulle.

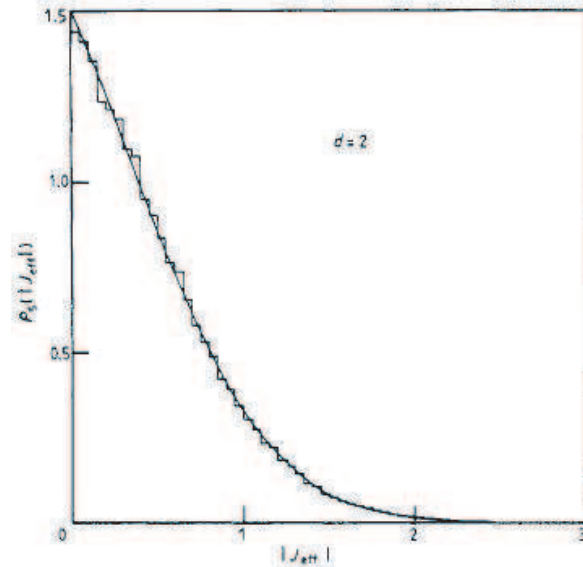


FIG. 1.11 – Fonction d'échelle donnant la distribution d'énergie libre des gouttelettes (ou de la constante de couplage effective J_{eff} dans le langage de la renormalisation). Les données numériques obtenues pour des systèmes de taille $L = 5$ sont comparées avec une approximation gaussienne (ligne continue). D'après Réf. [105].

Chaos en température [108] : Quand on change la température d'un verre de spin, on peut montrer que le changement d'énergie libre de l'interface va être suffisant pour déstabiliser toutes les gouttelettes de taille inférieure à une certaine taille $L^*(\Delta T)$ finie. Ainsi, l'état fondamental n'est pas stable par rapport aux changements de températures aussi faibles soient-ils. Cette propriété traduit le fait que la phase verre de spin est chaotique. Cette différence majeure avec le cas ferromagnétique offre une possibilité d'expliquer les comportements expérimentaux de type rajeunissement et mémoire [97].

Absence de phase verre de spins en champ magnétique : Pour des gouttelettes dans un champ magnétique on peut reprendre l'argument originel de IMRY et MA. La variation d'énergie d'une gouttelette de taille L plongée dans un champ magnétique h ⁴³ est typiquement d'ordre $hL^{\frac{d}{2}}$. Par ailleurs l'énergie typique de la gouttelette est JL^θ avec $\theta < \frac{d-1}{2}$. Donc, l'addition d'un champ magnétique aussi faible soit-il suffira toujours, quelle que soit la dimension d , pour détruire l'ordre du fondamental sur des longueurs $L \geq L_h \sim \left(\frac{J}{h}\right)^{\frac{2}{2-\theta}}$. Cette prédiction de la théorie des gouttelettes la met en opposition avec la théorie de champ moyen qui elle prévoit l'existence d'une ligne de transition de phase dans le plan champ magnétique-température.

⁴³par exemple uniforme mais ça n'a pas vraiment d'importance du moment qu'il est sans corrélation avec l'état fondamental

1.4.2 Modèles pour la dynamique hors-équilibre

Dynamique des modèles champ moyen

Un choix possible pour étudier les propriétés dynamiques des modèles introduit précédemment consiste à se donner une fonction énergie libre $F[\phi]$, dite de Landau et à considérer une dynamique de type Langevin. On se donne alors des équations dynamiques stochastiques compatibles avec la nature du paramètre d'ordre, les lois de conservation et les crochets de Poisson entre les différents champs (voir [109] pour une classification des différents types de dynamiques et [94] pour une étude détaillée des modèles A et B). Dans le cas d'une dynamique purement relaxationnelle on arrive aux équations de Ginzburg-Landau dépendant du temps (ou modèle A), dans le cas où il n'y a pas conservation du paramètre d'ordre, ou alors aux équations de Cahn-Hilliard (ou modèle B) dans le cas où le paramètre d'ordre est localement conservé. Dans le premier cas la dynamique consiste en une simple descente suivant le gradient de F à laquelle on ajoute un bruit blanc (markovien) qui assure que la mesure de Gibbs est satisfaite (à l'intérieur de chaque état pur). Dans le second cas, la dynamique traduit la conservation locale du paramètre d'ordre avec un flux choisi suivant le gradient de F . On obtient alors les deux dynamiques sous la forme compacte suivante :

$$\frac{\partial \phi_i}{\partial t} = -\Gamma \frac{\delta F}{\delta \phi_i} + \eta_i(t) \quad (1.48)$$

$$\langle \eta_i(t) \eta_j(t') \rangle = 2T\Gamma \delta_{i,j} \delta(t - t') \quad (1.49)$$

où $\Gamma = \Gamma_0$ dans le cas non-conservé alors qu'il vaut $\Gamma = -\Gamma_0 \nabla^2$ dans le cas conservé. Il est possible de reformuler ces équations dans une approche de théorie des champs dynamique [110]. Dans le cas désordonné cela a été fait par DE DOMINICIS[111] et les équations dynamiques ont pu être écrites pour le modèle champ moyen de Sherrington-Kirkpatrick⁴⁴ par SOMPOLINSKY et ZIPPELIUS [112]. Grâce à l'approximation de champ moyen, des équations fermées peuvent être écrites ne faisant intervenir que les fonctions de corrélations et de réponse à deux temps. La solution de ces équations fait apparaître une température de transition (dynamique) T_D en dessous de laquelle l'invariance par translation temporelle est brisée et des effets de vieillissement apparaissent. Je résume en dessous les principaux effets observés, on se référera à [113] pour une revue détaillée et limpide.

L'approche de la transition vitreuse : La théorie fait apparaître une distinction entre deux types de modèles champ moyens. La première classe est constituée par les modèles présentant une transition discontinue, pour lesquels le paramètre d'ordre d'Edwards-Anderson $q_{EA}(T_D) > 0$. Dans les modèles de ce type⁴⁵, le temps de relaxation τ diverge à l'approche de la transition vitreuse en puissance de $T - T_D$. La fonction de corrélation $C(t) \equiv \lim_{t_w \rightarrow \infty} C(t + t_w, t_w)$ possède un plateau pour $t < \tau$ à une valeur

⁴⁴Détaillé dans le chapitre suivant

⁴⁵qui sont d'un intérêt essentiel étant donné leur lien avec la transition dans les verres structuraux. Voir chapitre 2.

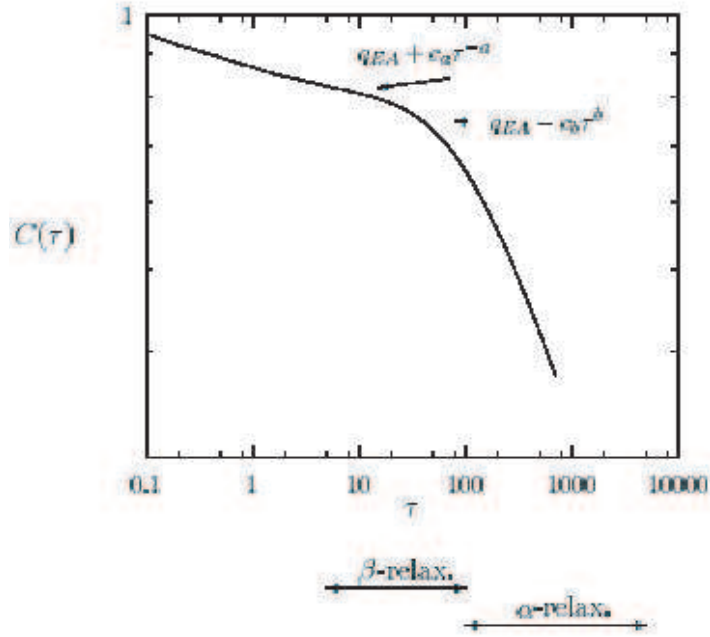


FIG. 1.12 – Fonction d’auto-corrélation pour une température T légèrement supérieure à T_D dans le modèle p-spins sphérique avec $p = 3$. D’après Réf. [113].

proche de q_{EA} , puis décroît vers 0 pour $t > \tau$. L’approche du plateau se faisant avec une loi de puissance de même que le départ. La première phase correspondants aux processus rapides (processus α) et la seconde correspondant à des processus plus lents dépendants crucialement de la température (processus β). Les résultats sont résumés sur la figure 1.12. Pour les modèles continus, $q_{EA}(T_D) = 0$ et en conséquence le plateau n’est pas observé. En revanche la dynamique subit également un ralentissement critique à l’approche de T_D .

Dans la phase basse température le temps τ est infini et les fonctions de corrélations dépendent alors pleinement des deux temps t et t_w . Une particularité intéressante de la dynamique dans la phase vitreuse est que le théorème de fluctuation-dissipation n’est plus valable [114, 115]. Ce phénomène apparaît comme une conséquence du fait que le système ne soit pas à l’équilibre thermodynamique (hypothèse qui est nécessaire à la démonstration du FDT) et peut ainsi être observé dans la mise en ordre de phase de systèmes sans désordre ni frustration ainsi que dans des systèmes forcés [84]. Néanmoins, il est possible d’écrire un théorème fluctuation dissipation hors-équilibre sous la forme

$$R(t_w + t, t_w) = \frac{X(C(t_w + t, t_w))}{T} \frac{\partial C(t_w + t, t_w)}{\partial t_w} \quad (1.50)$$

Le fait que la fonction X ne dépende des temps que par l’intermédiaire de C est un résultat non trivial lié à l’invariance par reparamétrisation du temps des équations dynamiques obtenues asymptotiquement quand $t_w \rightarrow \infty$. La fonction $X(C)$ marque l’écart au théorème de fluctuation-dissipation d’équilibre. Une particularité intéressante de la dynamique dans cette limite est que la solution présente de nombreuses similarités

avec la solution de Parisi de la statique. Ainsi, la fonction $X(C)$ joue le rôle de la fonction de Parisi statique $x(q)$. Un résultat encore plus intéressant est que $X = x$ dans le cas du modèle de Sherrington-Kirkpatrick [115] alors que $X \neq x$ dans le cas du p-spin [114]. Ce qui suggère que l'identification dépende de la nature continue/discontinue de la transition vitreuse. Ainsi, pour les modèles discontinus, X fait intervenir deux échelles de temps (par l'intermédiaire de C) telles que

$$X(C) = 1 \quad C > q_{\text{EA}} \quad (1.51)$$

$$X(C) = f(T) < 1 \quad C < q_{\text{EA}} \quad (1.52)$$

où $f(T)$ est une constante dépendant uniquement de la température. En revanche pour les modèles continus, $X(C)$ est une fonction continue présentant un palier pour $C > q_{\text{EA}}$ et une partie dépendant continuellement de C pour $C < q_{\text{EA}}$. Signalons enfin que T/X joue le rôle d'une température effective, ayant toutes les propriétés attendues d'une température, associée aux échelles de corrélation C [116].

Vieillessement interrompu : Lorsque l'on est proche de la phase vitreuse, le temps de relaxation τ est fini mais grand et on observe, comme dans les expériences, des phénomènes de vieillissement interrompu pour $t_w < \tau$. C'est par exemple le cas dans le modèle de Sherrington-Kirkpatrick sphérique en champ magnétique pour lequel la transition statique est détruite par un champ, mais où des effets dynamiques subsistent du fait que $\tau \propto \frac{1}{H^2}$ [117].

La dynamique selon les gouttelettes

L'hypothèse est que la dynamique est dominée par la formation de gouttelettes thermiquement activées sur les échelles de temps considérées. Considérons une gouttelette de taille L . On suppose, en suivant FISHER et HUSE [107, 118], que la formation d'une telle gouttelette nécessite de franchir une barrière d'énergie⁴⁶.

$$V(L) \propto L^\psi \quad (1.53)$$

Ainsi, le temps nécessaire pour former une gouttelette de taille L à température $T = \beta^{-1}$ est donné par la loi d'Arrhenius

$$\tau(L) \propto e^{\beta L^\psi} \quad (1.54)$$

et donc sur des échelles de temps t , les gouttelettes actives ont une taille maximale

$$L(t) \propto \left(T \ln \left(\frac{t}{t_0} \right) \right)^{\frac{1}{\psi}} \quad (1.55)$$

⁴⁶Un traitement à l'aide du groupe de renormalisation à la Migdal-Kadanoff conduit à $\psi = \theta$ [101], mais on peut être plus général et supposer *a priori* un exposant différent. En effet les barrières d'énergies libre à franchir n'ont pas de raison particulière d'être du même ordre que l'énergie d'une gouttelette, même si c'est le cas pour un ferromagnétique où $\theta = d - 1 = \psi$.

où t_0 est un temps microscopique (temps de retournement d'un spin). Ainsi, en appliquant un argument identique à celui utilisé pour obtenir les fonctions de corrélations spatiales, on obtient que

$$C(t) \propto L(t)^{-\theta} \propto \left(T \ln \left(\frac{t}{t_0} \right) \right)^{-\frac{\theta}{\psi}} \quad (1.56)$$

Interprétation des expériences. L'image des gouttelettes permet d'interpréter le résultat des expériences de vieillissement dans la phase vitreuse en reliant les échelles de temps à des échelles de longueurs. Cette interprétation est qualitativement la même que celle qu'on peut employer pour décrire le vieillissement dans un ferromagnétique ou un mélange subissant une décomposition spinodale. Un échantillon qu'on a laissé vieillir pendant un temps t_w a eu le temps de développer des domaines de taille $L(t_w)$. Ainsi, après un temps t_w , les processus se déroulant sur des temps $t \ll t_w$ ne font qu'équilibrer à l'intérieur de chaque domaine et les fonctions de corrélations tendent vers m^2 . En revanche, sur des temps $t \sim t_w$, le système commence à se rendre compte de la taille finie des domaines déjà formés.

En revanche, l'explication des phénomènes de rajeunissement et mémoire est beaucoup plus subtile et fait intervenir de manière cruciale le chaos en température [97].

Structures inhérentes et pièges

L'état d'un système de spins peut être décrit par la donnée de la valeur des N spins à l'instant t , il est donc possible de décrire l'évolution d'un verre de spins par le mouvement d'un point dans l'espace des configurations à N dimensions. D'autre part, l'énergie auquel est soumis le système dépend de la position du point dans l'espace des phases de manière complexe via les couplages aléatoires J_{ij} entre les spins. Ainsi, l'évolution du système peut être vu comme celle d'un point dans un paysage énergétique compliqué en N dimensions, possédant en particulier de nombreux minima locaux. L'interprétation des propriétés des systèmes vitreux en terme de paysage énergétique dans l'espace des phases remonte à STILLINGER et WEBER au début des années 80 [119, 120]. Ainsi, la relaxation d'un liquide surfondu en dessous de sa température de transition vitreuse T_g procéderait de deux mécanismes distincts se produisant sur des échelles de temps bien séparées. Les processus rapides (processus β) consistant en des vibrations locales qui thermalisent le système à l'échelle microscopique. Visuellement, chaque molécule fait des aller-retours dans une cage formée par ses plus proches voisins. En terme de paysage d'espace des phases, le système oscille au voisinage d'un minimum local de l'énergie nommé *structure inhérente*. Sur des échelles de temps beaucoup plus longues, le système subit des relaxations structurelles à grande échelle. Les molécules individuelles peuvent sauter hors de leur cage moyennant des mécanismes concertés. Ce deuxième type de relaxation, qui peut être vu comme un changement de vallée ou de piège est nommé relaxation α . De nombreuses expériences numériques tendent actuellement à observer de tels effets dans des simulations de dynamique moléculaire de systèmes Lennard-Jones.

Une manière de simplifier le problème est de remplacer le paysage énergétique complexe par un réseau de pièges de profondeurs différentes. Dans le modèle le plus simple [48], on attribue une durée de vie τ_α à chaque piège et tous les pièges sont connectés. La dynamique consistant à sauter de piège en piège et à passer dans chaque piège le temps indiqué. Chaque vallée α de l'espace des phases est schématisée par un piège de profondeur f_α (égal à moins l'énergie libre du système dans le piège). La distribution de profondeur des pièges est choisie exponentielle

$$\rho(f) \propto \exp\left(-\frac{xf}{k_B T}\right) \quad (1.57)$$

en accord avec certains modèles jouets pour lesquels cette distribution peut être obtenue analytiquement, comme le modèle à énergies aléatoires [121, 99] pour lequel $x = \frac{T}{T_C}$. La durée de vie de chaque piège étant lié à sa profondeur par la loi d'Arrhenius⁴⁷ $\tau_\alpha = \tau_0 \exp\left(\frac{f_\alpha}{k_B T}\right)$ où τ_0 est un temps microscopique et en particulier $\tau_\alpha \geq \tau_0$. La distribution des temps de piégeage obtenue est alors

$$p(\tau) = \frac{x\tau_0^x}{\tau^{1+x}} \quad (1.58)$$

Pour $0 \leq x \leq 1$, cette distribution a la particularité d'avoir une moyenne $\langle \tau \rangle = +\infty$. Ce simple phénomène permet d'obtenir du vieillissement. En effet, si on note τ_i le temps passé dans le $i^{\text{ème}}$ piège visité, le temps total $t = \sum_{i=1,n} \tau_i$ est dominé par son terme le plus grand qui est donc de l'ordre de l'âge du système. Ainsi, plus on attend longtemps, plus on a de chance de trouver le système dans un piège de durée de vie longue. En moyenne, à l'instant t , le système est dans un piège de durée de vie $\tau \sim t$ et donc le temps de relaxation augmente avec la taille du système. Ce type de statistique, nommées statistiques de Lévy, se retrouve aussi bien dans des problèmes de diffusions dans des milieux désordonnés [122], en finance [123], ou dans les intermittences de fluorescence dans des nanomatériaux [124] pour ne citer que quelques exemples.

Néanmoins, il est possible de raffiner ce modèle avec l'idée que les vallées de l'espace des phases sont constituées de sous-vallées elles-mêmes constituées de sous-sous-vallées,... On doit alors considérer des pièges organisés sur une structure en arbre généalogique où le paramètre x_k qui donne la distribution $f(k) - f(k-1)$ de profondeur des pièges au niveau k par rapport au niveau $k-1$ augmente avec la profondeur (structure dite *ultramétrique*) [125] et où tous les pièges descendant d'un ancêtre commun de niveau k possèdent un recouvrement au moins égal à $q(k)$ qui est une fonction croissante de la profondeur. Les niveaux les plus profonds, pour lesquels $x > 1$, atteignent l'équilibre et contribuent à la partie stationnaire de la fonction d'auto-corrélation et conduisent à la valeur $q_{EA} < 1$ du paramètre d'Edwards-Anderson. Les autres niveaux présentent du vieillissement.

⁴⁷On imagine que le système doit repasser par un état d'énergie libre nulle pour retomber ensuite dans un autre piège.

1.5 Plan de la thèse

Le chapitre 2, constitue une partie préliminaire rappelant des résultats bien connus sur la résolution des propriétés statiques de modèles champ moyens par la méthode des répliques. En particulier, on distingue deux types de modèles. Les modèles continus, pour lesquels le paramètre d'Edwards-Anderson est continu à T_C et qui nécessitent l'emploi de la brisure complète de la symétrie des répliques dans le formalisme introduit par Parisi. Les modèles discontinus, où le paramètre d'ordre subit une discontinuité à la température de transition statique T_C . Les propriétés statiques de ces modèles au voisinage de T_C sont obtenues par une brisure à un pas de la symétrie des répliques. Une particularité qui les rends particulièrement intéressants est la présence d'une transition dynamique à une température $T_D > T_C$, provoquée par l'apparition d'un nombre exponentiel d'états purs. C'est ainsi que Kirkpatrick, Thirumalai et Wolynes ont pu montrer l'analogie de ce type modèles avec les verres structurels traités dans l'approximation de la théorie de couplage de mode schématique.

Le chapitre 3 présente une classe de modèles champ moyen avec interaction à deux spins (d'Ising) [126]. On montre que la nature continue ou discontinue de la transition vitreuse peut-être déterminée simplement en regardant le spectre de la matrice d'interaction entre les spins et plus précisément le comportement de ce spectre au voisinage de la valeur propre d'énergie la plus basse.

Le chapitre 4 s'intéresse aux états métastables dans le ROM [28] généralisé [127]. Le modèle étudié peut être vu comme un modèle analogue au modèle de HOPFIELD [14] mais où les motifs stockés dans la matrice d'interaction seraient *strictement* orthogonaux, alors qu'ils ne le sont que statistiquement dans le modèle de Hopfield. L'influence de cette orthogonalité stricte sur le nombre d'états métastables est étudiée.

Enfin, le chapitre 5 présente un travail en cours en collaboration avec David Dean et Satya Majumdar portant sur l'étude de la sélection de phase par la dynamique dans un modèle de (soft-)spins simple modélisant la croissance d'une phase cristalline en N dimensions en présence d'une phase amorphe thermodynamiquement aussi stable. Ainsi, l'ensemble des états fondamentaux possède une double dégénérescence : une symétrie de rotation $SO(N)$ pour la phase 'cristalline' et la présence de la phase 'amorphe'. Une particularité de ce modèle est que l'un des états fondamentaux, la phase 'amorphe', joue un rôle fondamentalement différent des autres et apparaît comme "favorisé" par la dynamique de Langevin à température nulle.

Chapitre 2

Modèles champ moyens

2.1 Modèles microscopiques pour les verres de spins

2.1.1 Modèle d'Edwards-Anderson

Le modèle introduit par EDWARDS et ANDERSON (modèle EA) en 1975 [50], marque un tournant dans l'étude des verres de spins. En effet, dans ce modèle, le désordre de site (les spins sont situés aléatoirement dans l'espace avec une interaction dépendant de la distance de manière déterminée) est remplacé par un désordre de liens (les spins sont disposés sur un réseau régulier et le désordre gelé est contenu dans le caractère aléatoire des interactions entre plus proches voisins). Le Hamiltonien s'écrit :

$$H_J[S] = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (2.1)$$

où $\langle i, j \rangle$ dénote une somme sur les couples de spins voisins. Le modèle originel d'Edwards-Anderson s'apparente donc à un modèle de Heisenberg désordonné, néanmoins le terme de modèle EA est également employé pour désigner le même modèle avec des spins d'Ising. Il se trouve que ce modèle, assorti de distributions de probabilités simples pour le couplage J_{ij} , est beaucoup plus simple à étudier que les modèles de verres de spins plus réalistes. Les distributions de couplages les plus utilisées sont

$$\text{distribution gaussienne} \quad \mathcal{P}(J_{ij}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(J_{ij} - J_0)^2}{2J^2}\right) \quad (2.2)$$

$$\text{distribution binaire} \quad \mathcal{P}(J_{ij}) = \frac{1}{2} \delta(J_{ij} - J_0 - J) + \frac{1}{2} \delta(J_{ij} + J_0 - J) \quad (2.3)$$

Edwards et Anderson ont étudié le cas gaussien symétrique $J_0 = 0$. Leur solution fait intervenir pour la première fois dans le contexte des verres de spins la méthode des répliques ainsi qu'une approximation variationnelle à la Feynman. En outre, il présente

des comportements qualitativement en très bon accord avec ceux observés expérimentalement. Il est également possible d'étudier des effets de compétition entre l'ordre ferromagnétique/antiferromagnétique et l'ordre verre de spin en décalant ces distributions de sorte que $\overline{J_{ij}} \neq 0$. Mais dans ce chapitre, pour rester aussi simple que possible, je ne m'intéresserai pas à ces phénomènes.

Néanmoins, bien que présentant une simplification considérable par rapport au problème original, le modèle EA n'est toujours pas résolu exactement en dimension $d > 1$ [128]. Et encore cette solution présente-t-elle un intérêt limité étant donné l'absence de transition verre de spin à température finie en $d = 1$. En dimension supérieure à 1, le comportement du modèle EA peut être étudié numériquement. On peut ainsi conclure à l'absence de phase verre de spins en dimension $d = 2$ et à sa présence pour $d \geq 4$ [129]. En revanche le cas de la dimension 3, évidemment le plus intéressant, est encore sujet à débat et le lieu d'une intense activité numérique.

2.1.2 Modèle de Sherrington-Kirkpatrick

En l'absence de solution analytique du modèle EA, SHERRINGTON et KIRKPATRICK [130] ont été les premiers à s'intéresser à sa version champ moyen. Dans le modèle qu'ils étudient (universellement abrégé en 'modèle SK'), des spins d'Ising interagissent tous les uns avec les autres et le Hamiltonien est donné par

$$H_J[S] = - \sum_{(i \neq j)} J_{ij} S_i S_j \quad (2.4)$$

Néanmoins pour conserver une énergie libre extensive, on doit modifier les distributions (2.2) et (2.3) de sorte que $\overline{J_{ij}} \sim \overline{J_{ij}^2} - \overline{J_{ij}}^2 \sim N^{-1}$. D'autre part, seuls les cumulants d'ordre N^{-1} interviennent dans la description thermodynamique du modèle SK (à l'approximation du point col). Ainsi, les distributions gaussiennes et binaires conduisent aux mêmes résultats [131]. Les effets ferromagnétiques étant contrôlés par $\overline{J_{ij}}$ et les effets verres de spins par $\overline{J_{ij}^2}$.

$$\text{distribution gaussienne} \quad \mathcal{P}(J_{ij}) = \sqrt{\frac{N}{2\pi}} \exp\left(-\frac{N(J_{ij} - J_0 N^{-1})^2}{2J^2}\right) \quad (2.5)$$

$$\text{distribution binaire} \quad \mathcal{P}(J_{ij}) = \frac{1}{2}\delta(J_{ij} - J_0 N^{-1} - J N^{-\frac{1}{2}}) + \frac{1}{2}\delta(J_{ij} - J_0 N^{-1} + J N^{-\frac{1}{2}}) \quad (2.6)$$

2.1.3 Modèle de Viana-Bray

Une autre manière de simplifier le Hamiltonien de Edwards-Anderson sans aller aussi loin que Sherrington-Kirkpatrick a été proposée par VIANA et BRAY [132]. L'idée

¹Ce qui n'est pas surprenant étant donné que le modèle sans désordre correspondant, le modèle d'Ising, n'est pas résolu non plus en dimension plus grande que 2.

consiste à s'affranchir des effets géométriques liés à la présence d'un réseau tout en conservant une connectivité finie, chaque spin interagissant avec en moyenne c spins choisis au hasard.

2.2 Solution du modèle SK par la méthode des répliques

Dans la suite, je considérerai des couplages distribués avec une loi normale ($J_0 = 0$ et $J = 1$). On pourra se reporter par exemple à [130, 3] pour la discussion du diagramme de phase complet. Les indices $a, b \in [1, n]$ repèrent les n répliques du système, et les indices $i, j \in [1, N]$ repèrent les spins.

L'énergie libre F peut être calculée en utilisant la méthode des répliques [130, 2]

$$\overline{Z^n} = \overline{\text{Tr}_{S_i^a} \exp \left(\beta \sum_{i < j} J_{ij} S_i^a S_j^a + \beta h \sum_i S_i^a \right)} \quad (2.7)$$

En intégrant sur le désordre gaussien on obtient :

$$\overline{Z^n} = \text{Tr}_{S_i^a} \exp \left(\frac{N\beta^2}{2} \sum_{i < j} \left(\frac{1}{N} \sum_a S_i^a S_j^a \right)^2 + \beta h \sum_{a,i} S_i^a \right) \quad (2.8)$$

qu'on peut ré-exprimer sous une forme où les couplages entre spins d'une même réplique disparaissent

$$\overline{Z^n} = \text{Tr}_{S_i^a} \exp \left(\frac{N\beta^2}{2} \sum_{a < b} \left(\frac{1}{N} \sum_i S_i^a S_i^b \right)^2 + \frac{nN\beta^2}{4} + \beta h \sum_{a,i} S_i^a - \frac{n^2\beta^2}{4} \right) \quad (2.9)$$

Dans la suite, on ne retiendra pas le dernier terme non extensif dans l'exponentielle (ceci justifié plus tard). Dans cette équation, le désordre gelé n'apparaît plus explicitement. En revanche, le moyennage sur le désordre a fait apparaître un couplage entre les répliques initialement indépendantes. On peut exploiter cette idée en utilisant un résultat bien connu sur les intégrales gaussiennes :

$$\exp \left(\frac{1}{2} \lambda a^2 \right) = \sqrt{\frac{\lambda}{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \exp \left(-\frac{1}{2} \lambda x^2 + a \lambda x \right) \quad (2.10)$$

Dans notre cas on exploite cette égalité avec $a = \frac{1}{N} \sum_i S_i^a S_i^b$, $\lambda = N\beta^2$, $x = Q_{ab}$ pour chaque couple ($a < b$) on obtient alors

$$\overline{Z^n} = \int \prod_{a < b} \left(dQ_{ab} \sqrt{\frac{N\beta^2}{2\pi}} \right) \exp(-NS[Q]) \quad (2.11)$$

$$S[Q] = -\frac{n\beta^2}{4} + \frac{\beta^2}{2} \sum_{a < b} Q_{ab}^2 - \ln Z[Q] \quad (2.12)$$

$$Z[Q] = \text{Tr}_{S_a} \exp \left(\beta^2 \sum_{a < b} S_a S_b Q_{ab} + \beta h \sum_a S_a \right) \quad (2.13)$$

Dans cette expression on a utilisé l'invariance par translation spatiale, qui est restaurée maintenant que le désordre a été intégré, pour réduire $\text{Tr}_{S_i} = (\text{Tr}_{S_a})^N$. L'étape suivante consiste à utiliser la méthode du point col pour calculer $\overline{Z^n}$ à la limite $N \rightarrow \infty$. C'est d'ailleurs en anticipant cette étape qu'on a pu négliger précédemment le terme non extensif dans $NS[Q]$. Pour n entier, le bon point col est obtenu en minimisant $S[Q]$. En revanche la situation est différente pour $n < 1$. En effet, la matrice des fluctuations de Q_{ab} possède $\frac{1}{2}n(n-1)$ paramètres et agit donc sur un espace de dimension négative pour $n < 1$. Dans ces circonstances le bon point col quand $n \rightarrow 0$ correspond au maximum et non au minimum de $S[Q]$ [2]. On obtient donc l'énergie libre par

$$f = \lim_{n \rightarrow 0} \frac{1}{\beta n} \max S[Q] \quad (2.14)$$

2.2.1 Solution replica symmetric (RS)

Le problème étant invariant par permutation des répliques, une solution naturelle de premier abord consiste à chercher à minimiser $S[Q]$ en se limitant aux matrices qui préservent cette symétrie. On est donc amené à faire l'Ansatz dit *replica symmetric* en cherchant *a priori* $Q_{ab} = q(1 - \delta_{ab})$ où $0 \leq q \leq 1$ est la corrélation entre deux répliques différentes. En introduisant une variable aléatoire intermédiaire z distribuée avec une loi normale qui permet de rendre la dépendance en S_a linéaire et de calculer la trace on obtient

$$Z[Q] = \text{Tr}_{S_a} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dz}{2\pi} e^{-z^2/2} \exp \left((\beta\sqrt{q}z + \beta h) \sum_a S_a - \frac{n\beta^2 q}{2} \right) \quad (2.15)$$

$$= \exp \left(n \ln 2 \cosh(\beta\sqrt{q}z + \beta h) - \frac{n\beta^2 q}{2} \right) \quad (2.16)$$

et en prenant la limite $n \rightarrow 0$,

$$f = -\frac{\beta}{4} (1 - q)^2 - \frac{1}{\beta} \langle \ln 2 \cosh(\beta\sqrt{q}z + \beta h) \rangle_z \quad (2.17)$$

$$q = \langle \tanh^2(\beta\sqrt{q}z + \beta h) \rangle_z \quad (2.18)$$

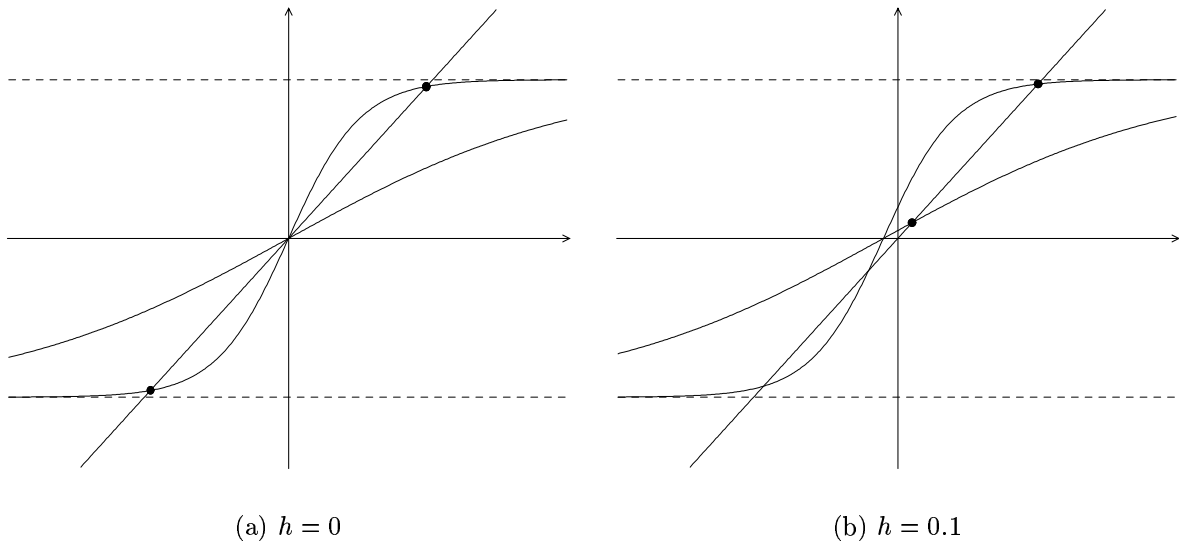


FIG. 2.1 – *Solution champ moyen pour un ferromagnétique (a) Pour $T < T_C$, $m = 0$ est le seul point stable. En revanche pour $T < T_C$, $m = 0$ devient instable et deux solutions stables équivalentes apparaissent pour $m = \pm m(T)$. (b) En présence d'un champ magnétique, il n'existe toujours qu'une seule solution stable ayant le signe de h .*

où q est la valeur qui extrémalise $S[Q]$, c'est-à-dire telle que $\frac{\partial S}{\partial q} = 0$ et la notation $\langle\langle \cdot \rangle\rangle_z$ dénote une moyenne prise sur z variable aléatoire gaussienne de variance unité. Il est également possible d'obtenir l'aimantation moyenne $m = -\frac{\partial f}{\partial h}$

$$m = \langle\langle \tanh(\beta\sqrt{q}z + \beta h) \rangle\rangle_z \quad (2.19)$$

Les équations (2.18) et (2.19) sont qualitativement identiques à celles que l'on obtient dans le cas d'un ferromagnétique en champ moyen pour lequel

$$m = \tanh(\beta m + \beta h) \quad (2.20)$$

à la différence près que dans la solution que l'on vient d'obtenir, il faille convoquer par une gaussienne. Cela s'interprète en considérant que le champ local $\tilde{h} = h + \frac{1}{N} \sum_{j \neq i} J_{ij} S_j$ vaut exactement $m + h$ pour un ferromagnétique champ moyen à la limite thermodynamique alors qu'il est distribué avec une loi gaussienne de variance q pour le modèle SK dans l'approximation replica symmetric.

Le cas ferromagnétique est représenté sur la figure 2.1 : on voit que l'application d'un champ magnétique aussi faible soit-il suffit à faire disparaître la singularité dans l'énergie libre. Il en est de même dans la solution replica symmetric (RS) du modèle SK qui ne possède pas de transition de phase en champ magnétique. En dérivant l'expression (2.19) et à la limite $h \rightarrow 0$ on obtient la susceptibilité magnétique qui présente une bosse comme attendu. En revanche, si on calcule l'énergie dans la phase ordonnée, $e(\beta) = \frac{\partial \beta f}{\partial \beta}$, on obtient $e(T = 0) = -0.798$ alors que les simulations donnent

$e(T = 0) = -0.76 \pm 0.01^2$. L'écart est assez faible, mais néanmoins significatif, suggérant que le point col considéré par l'Ansatz RS n'est pas le bon, bien que l'idée de la méthode des répliques ne soit pas à remettre en cause vu l'accord tout de même correct. Un problème plus sérieux de la solution RS est qu'elle conduit à une entropie négative à basse température $S(T = 0) = -0.16$ ce qui n'est pas physique pour un système de spins discrets³. En regardant de plus près les différentes étapes impliquées dans le calcul RS, on s'aperçoit que pour que l'approximation de point col soit valide, il faut que la matrice Hessienne $\frac{\partial^2 S[Q]}{\partial Q_{ab} \partial Q_{cd}}$ n'ait que des valeurs propres positives. Dans le cas RS, DE ALMEIDA et THOULESS [133] ont montré que certaines valeurs propres (associées aux vecteurs propres appelés 'replicons') deviennent négatives en dessous d'une certaine température $T(h)$ donnée par la condition

$$1 - \beta^2 \langle\langle \cosh^{-4}(\beta\sqrt{q}z + \beta h) \rangle\rangle_z \leq 0 \quad (2.21)$$

Cette condition correspond également à la condition nécessaire pour que la susceptibilité non-linéaire $\chi_{SG}(T)$ soit positive. Le diagramme obtenu est donné sur la figure 2.2 : au-dessus de la ligne AT (de Almeida-Thouless), la solution RS est stable et correspond au bon point col. En dessous de cette ligne, le point de col RS n'est pas bon et il faut en trouver un autre, pour lequel la symétrie des répliques est brisée.

2.2.2 Interprétation physique de la matrice Q_{ab}

On a vu que le fait d'intégrer le désordre mettait explicitement en évidence un terme d'interaction entre les différentes répliques du système. Il est intéressant de se demander quelle peut être, dans le formalisme des répliques, la distribution des recouvrements $q \equiv \frac{1}{N} \sum_i S_i^\alpha S_i^\beta$ entre deux états purs α et β . On définit donc

$$P(q) \equiv \overline{P_J(q)} \equiv \left\langle \delta \left(q - \frac{1}{N} \sum_i S_i^\alpha S_i^\beta \right) \right\rangle \quad (2.22)$$

²en utilisant les valeurs originales de Sherrington et Kirkpatrick [130].

³en revanche une divergence en $-\ln T$ est naturelle pour les systèmes classiques de spins continus. Ceci est lié à ce qu'à température nulle la mesure de Boltzmann est infiniment concentrée au minimum de l'énergie et que l'entropie est définie par le logarithme du volume d'espace des phases accessible. On voit que pour résoudre ce problème il est nécessaire de pouvoir introduire une normalisation, ce que fait la mécanique quantique en introduisant une échelle de volume minimale dans l'espace des phases, \hbar .

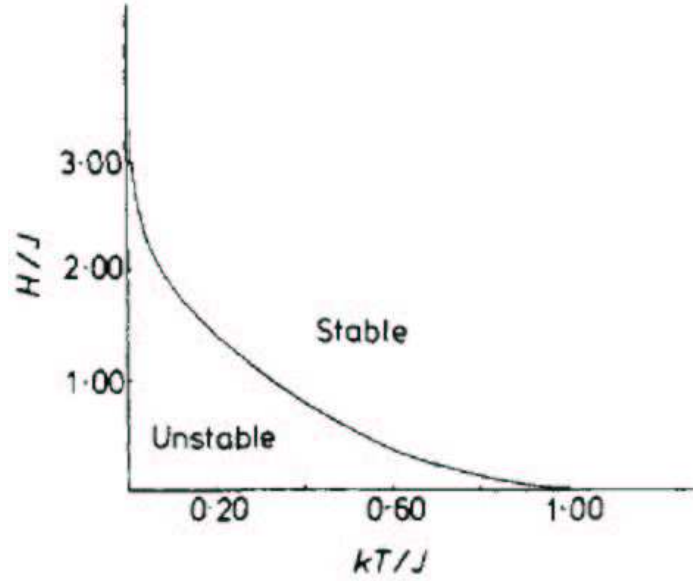


FIG. 2.2 – Ligne de DE ALMEIDA et THOULESS en dessous de laquelle le point col RS est instable.

On peut alors calculer $P(q)$ en introduisant astucieusement le formalisme des répliques

$$P(q) = \frac{1}{Z^2} \text{Tr}_{\{S^\alpha, S^\beta\}} \delta \left(q - \frac{1}{N} \sum_i S_i^\alpha S_i^\beta \right) e^{-\beta [H(S^\alpha) + H(S^\beta)]} \quad (2.23)$$

$$= \lim_{n \rightarrow 0} \text{Tr}_{\{S^a\}} \delta \left(q - \frac{1}{N} \sum_i S_i^\alpha S_i^\beta \right) e^{-\beta \sum_a H(S^a)} \quad (2.24)$$

$$= \lim_{n \rightarrow 0} \text{Tr}_{\{S^a\}} \left[\frac{1}{n(n-1)} \sum_{a \neq b} \delta \left(q - \frac{1}{N} \sum_i S_i^a S_i^b \right) \right] e^{-\beta \sum_a H(S^a)} \quad (2.25)$$

où on a étendu la trace à n répliques du système au lieu de 2, ce qui fait intervenir un facteur Z^{n-2} qui se réduit à Z^{-2} , à la limite $n \rightarrow 0$. La deuxième étape consiste à utiliser la symétrie du problème initial par permutation des répliques (ce qui ne nous empêchera pas de chercher un *état fondamental* qui brise cette symétrie par la suite). La suite du calcul est analogue à l'obtention de 2.11 et on obtient

$$P(q) = \lim_{n \rightarrow 0} \int \prod_{a < b} \left(dQ_{ab} \sqrt{\frac{N\beta^2}{2\pi}} \right) e^{-NS[Q]} \frac{1}{n(n-1)} \sum_{a \neq b} \delta(q - Q_{ab}) \quad (2.26)$$

$$= \lim_{n \rightarrow 0} \frac{1}{n(n-1)} \sum_{a \neq b} \delta(q - Q_{ab}^{sp}) \quad (2.27)$$

La densité de probabilité $P(q)$ est donc directement reliée à la proportion de coefficients égaux à q dans la matrice Q_{ab} . Néanmoins, il est nécessaire de remarquer que dans le cas où $h = 0$, l'équation 2.18 qui donne $q(T)$ possède la symétrie \mathbb{Z}_2 au même titre

que le Hamiltonien de départ. En conséquence, la bonne densité de probabilité $P(q)$ est celle obtenue en symétrisant 2.27.

2.2.3 Brisure de la symétrie des répliques à un pas (1RSB)

La bonne manière de briser la symétrie des répliques a été obtenue par PARISI dans une série d'articles du début des années 1980 [134]. L'objectif est de trouver une suite de matrices $Q_{ab}^{(n)}$ qui permette d'obtenir une expression analytique simple de la fonction de partition en fonction de n pour pouvoir ensuite prendre le prolongement analytique en $n \rightarrow 0$. En effet, on est obligé de poser *a priori* la forme de Q car il est impossible d'extrémaliser l'action $S[Q]$ directement dans l'espace des matrices $n \times n$. On peut être guidé dans notre choix par les propriétés que doivent vérifier $Q^{(n)}$. On veut que :

- (i) Q soit solution de $\frac{\partial S}{\partial Q_{ab}^{(n)}} = 0$,
- (ii) $P(q)$ soit une distribution de probabilité,
- (iii) que la matrice Hessienne aie toutes ses valeurs propres positives,
- (iv) que l'entropie obtenue soit toujours positive,
- (v) et que cela nous permette de retrouver les résultats des simulations numériques.

Un première manière de briser la symétrie des répliques est représentée sur la figure 2.3. Elle consiste à découper l'ensemble des n répliques en n/m groupes contenant m répliques chacun. L'élément de matrice Q_{ab} entre deux répliques $a \neq b$ (les éléments diagonaux étant toujours nuls) pouvant prendre deux valeurs différentes selon que a et b appartiennent ou non au même groupe. Soit

$$Q_{ab} = q_1 \quad \text{si } I(a/m) = I(b/m) \quad (2.28)$$

$$= q_0 \quad \text{si } I(a/m) \neq I(b/m) \quad (2.29)$$

où $I(x)$ est le plus grand entier inférieur à x . Dans l'équation (2.11), le terme difficile à calculer est $Tr_{S_a} \exp(\beta^2 \sum_{a < b} S_a S_b Q_{ab})$. Pour cela il est nécessaire de réaliser la décomposition

$$Q = qP(n, n) + (q_1 - q_0)P(n, m) - q_1 I \quad (2.30)$$

où on a noté I la matrice identité, $P(n, m)$ la matrice $n \times n$ telle que $P(n, m)_{ab} = 1$ si $I(a/m) = I(b/m)$ et 0 sinon. Lorsqu'il s'agit d'obtenir les valeurs propres de Q il est intéressant de remarquer que les matrices $P(n, m)$ génèrent une algèbre commutative : l'algèbre des matrices de Parisi. On obtient alors

$$\begin{aligned} & Tr_{S_a} \exp \left(\beta^2 \sum_{a < b} S_a S_b Q_{ab} \right) \\ &= Tr_{S_a} \exp \left(\frac{\beta^2}{2} \left[q_0 \sum_{a,b} S_a S_b + (q_1 - q_0) \sum_{I(\frac{a}{m})=I(\frac{b}{m})} S_a S_b - nq_1 \right] + \beta h \sum_a S_a \right) \end{aligned} \quad (2.31)$$

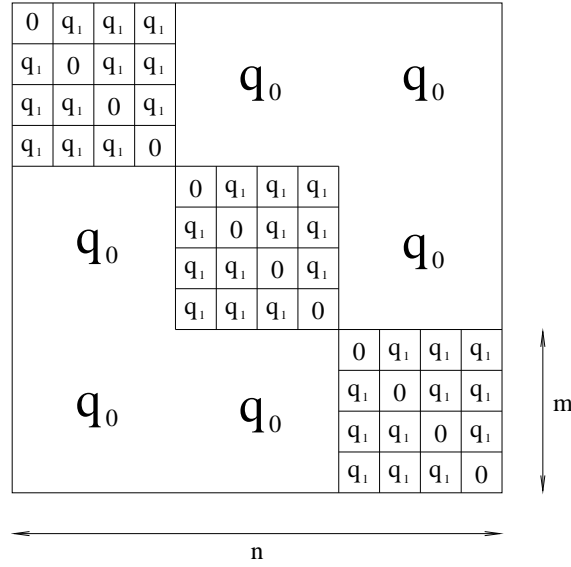


FIG. 2.3 – Forme de l'Ansatz pour la matrice Q dans le cadre d'une brisure à un pas de la symétrie des répliques ($n = 12, m = 4$).

On réalise maintenant des transformations de Hubbard-Stratonovich en introduisant une variable z conjuguée à $\sum_{a=1}^n S_a$ et un ensemble de n/m variables y^α conjuguées à la somme restreinte à chaque bloc α tel que $I(a/m) = \alpha, \sum_{a \in \text{block } \alpha} S_a$. Après un petit peu d'algèbre on obtient

$$= \left\langle \left\langle \prod_{\alpha=1}^{n/m} \left\langle \left(2 \cosh \beta (\sqrt{q_1 - q_0} y^\alpha + \sqrt{q_0} z + h) \right)^m \right\rangle_{y^\alpha} \right\rangle_z e^{-\frac{\beta^2 q_1 n}{2}} \right. \quad (2.32)$$

$$= \left\langle \left[\left\langle \left(2 \cosh \beta (\sqrt{q_1 - q_0} y + \sqrt{q_0} z + h) \right)^m \right\rangle_y \right]^{\frac{n}{m}} \right\rangle_z e^{-\frac{\beta^2 q_1 n}{2}} \quad (2.33)$$

Ensuite, à la limite $n \rightarrow 0$ on obtient l'énergie libre $f[m, q_0, q_1]$

$$f[m, q_0, q_1] = -\frac{\beta}{4} [1 + 2(1 - m)q_1^2 + mq_0^2 - 2q_1] \quad (2.34)$$

$$-\frac{1}{m} \left\langle \ln \left\langle \left(2 \cosh \beta (\sqrt{q_1 - q_0} y + \sqrt{q_0} z + h) \right) \right\rangle_y \right\rangle_z \quad (2.35)$$

L'étape suivante consiste à chercher la meilleure matrice Q parmi celle qui ont une forme 1RSB. Dans le paragraphe précédent on a vu que $F_{recuite} < F_{RS} < F_{num}$ et $S_{recuite}(T=0) < S_{RS}(T=0) < 0$. On peut imaginer qu'en cherchant à maximiser F par rapport à tous les paramètres m, q_0 et q_1 on se rapproche de la solution. En faisant le choix de conserver le point selle de plus haute énergie libre on obtient une solution bien meilleure que la solution RS puisque $E(T=0) = 0.7652, S(T=0) = -0.01$ et les valeurs propres négatives de la matrices Hessienne sont beaucoup moins négatives que dans le cas RS .

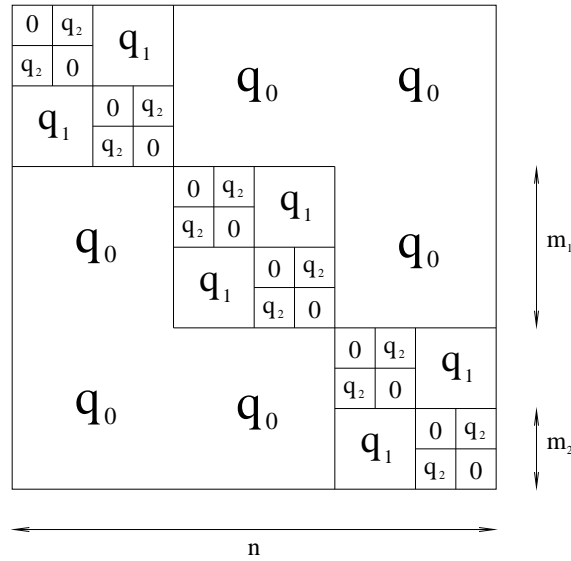


FIG. 2.4 – Forme de l'Ansatz pour la matrice Q dans le cadre d'une brisure à deux pas de la symétrie des répliques ($n = 12$, $m_1 = 4$, $m_2 = 2$).

2.2.4 La brisure de symétrie complète (Full RSB)

Il est possible de continuer ce schéma de brisure de symétrie pour un nombre arbitraire de pas (bien qu'au-delà de $K = 1$ ça devienne assez pénible d'obtenir le point col) en découpant les blocs diagonaux de taille $m_1 \times m_1$ en sous blocs de taille $m_2 \times m_2$, etc... On obtient ainsi une suite d'approximations qui converge lorsque $K \rightarrow \infty$ pour le modèle SK (voir figure 2.4 pour le cas $K = 2$). D'autre part, DE DOMINICIS et KONDOR [135] ont montré que la matrice Hessienne évaluée au point col de la solution obtenue n'a que des valeurs propres positives ou nulles.

Si on poursuit la méthode à K pas de brisure de symétrie des répliques (RSB) on définit une suite décroissante de tailles de blocs

$$n = m_0 > m_1 > m_2 > \dots > m_K > m_{K+1} = 1 \quad (2.36)$$

À chaque bloc, est associé un paramètre q_i tel que

$$Q_{ab} = q_i \quad \text{si} \quad I\left(\frac{a}{m_i}\right) = I\left(\frac{b}{m_i}\right) \quad \text{et} \quad I\left(\frac{a}{m_{i+1}}\right) \neq I\left(\frac{b}{m_{i+1}}\right) \quad (2.37)$$

D'autre part, il est facile de montrer que

$$P(q) = \sum_{i=0}^K (m_{i+1} - m_i) \delta(q - q_i) \quad (2.38)$$

L'Ansatz RSB conduit donc à une densité de probabilité bien définie sous réserve qu'au moment du prolongement analytique $n \rightarrow \infty$, on inverse l'ordre des m_i de sorte que

$$0 = m_0 < m_1 < \dots < m_K < m_{K+1} = 1 \quad (2.39)$$

On peut alors définir une fonction continue, constante par morceau sur l'intervalle $[0, 1]$ par

$$q(x) = q_i \quad \forall x \in [m_i, m_{i+1}] \quad (2.40)$$

Les solutions obtenues pour $K = 1$ et $K = 2$ suggèrent que $q_0 \leq q_1 \leq \dots \leq q_K$. Dans ce cas la fonction $q(x)$ est croissante et on peut relier $P(q)$ et $q(x)$ par

$$P(q) = \frac{dx}{dq} \quad (2.41)$$

$$x(q) = \int_0^q dq' P(q') \quad (2.42)$$

Au voisinage de T_C , il est possible d'obtenir exactement l'énergie libre en développant $\ln Z[Q]$ en puissance de Q comme cela se fait en théorie de Landau. Parmi les termes qui apparaissent dans le développement, le choix de ceux qu'il est nécessaire de conserver pour obtenir le bon comportement (c'est-à-dire une brisure de la symétrie en dessous de la ligne AT) est loin d'être évident [136, 137]. Il est néanmoins nécessaire que les termes conservés possèdent comme le problème initial l'invariance par permutation des répliques. Finalement, la forme retenue initialement par Parisi [134] est

$$f[Q] \equiv \lim_{n \rightarrow 0} \frac{1}{\beta n} S[Q] \quad (2.43)$$

$$= - \lim_{n \rightarrow 0} \frac{1}{2n} \left[\tau Tr Q^2 - \frac{1}{3} Tr Q^3 + \frac{1}{6} \sum_{ab} Q_{ab}^4 + h^2 \sum_{ab} Q_{ab} \right] + f^{\text{recuite}}(T_C) \quad (2.44)$$

où $\tau = \frac{T-T_C}{T_C}$ ($T_C = 1$ avec nos conventions). On peut alors obtenir l'expression en fonction du paramètre d'ordre $q(x)$ [3]

$$f[Q] = -\frac{1}{2} \int_0^1 dx \left[\tau q^2(x) + \frac{1}{6} q^4(x) - \frac{1}{3} x q^3(x) + h^2 q(x) - q(x) \int_0^x q^2(y) dy \right] \quad (2.45)$$

La recherche du point col donné par $\frac{\delta f}{\delta q(x)}$ conduit à la condition

$$q(x) \quad \text{tel que} \quad q'(x) = 0 \quad (2.46)$$

$$\text{ou} \quad q(x) = \frac{1}{2}x \quad (2.47)$$

L'équation (2.46) correspond à la solution RS.

$$q_{RS}(\tau, h) \sim \tau + \frac{h}{\sqrt{2}} + O(\tau^2) \quad (2.48)$$

En revanche, il est possible d'obtenir une autre solution qui brise la symétrie des répliques

$$q(x) = q_0(h) = \left[\frac{3}{4} h^2 \right]^{\frac{1}{3}} \quad 0 \leq x \leq x_0 \quad (2.49)$$

$$q(x) = \frac{1}{2}x \quad x_0 \leq x \leq x_1 \quad (2.50)$$

$$q(x) = q_1(\tau) = \tau \quad x_1 \leq x \leq 1 \quad (2.51)$$

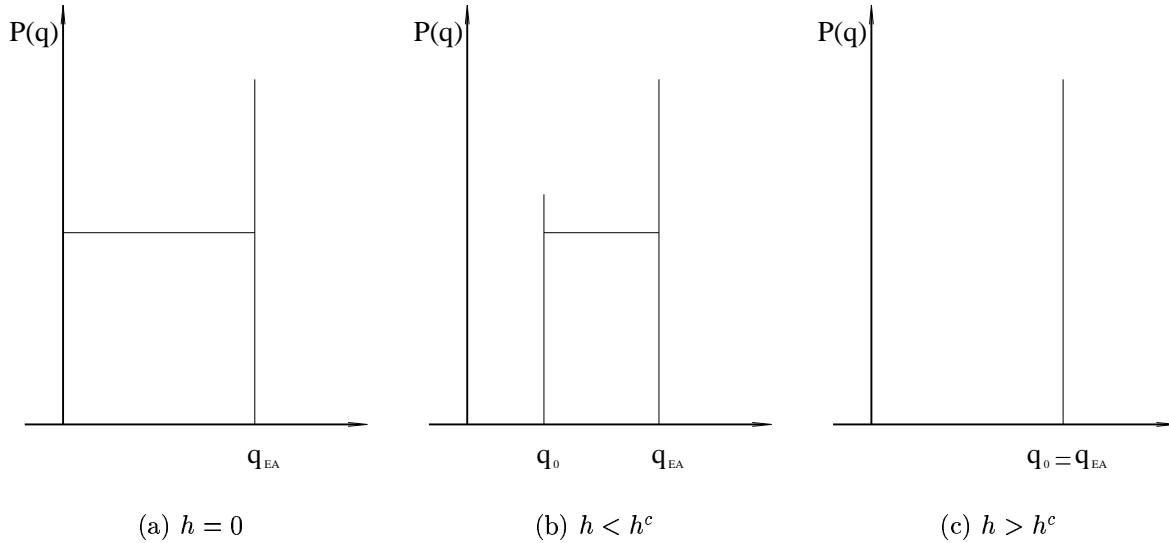


FIG. 2.5 – *Forme schématique de la fonction $P(q)$ dans la solution de Parisi du modèle SK au voisinage de la température de transition.*

et $q_{\text{EA}} = \max q = q_1(\tau)$. Il se trouve que cette dernière solution a une énergie libre plus haute que la solution RS et c'est donc elle qui doit être considérée lorsqu'elle existe c'est-à-dire tant que $q_0 < q_1$. Lorsque $q_0 \geq q_1$ elle n'a plus de sens et on se retrouve uniquement avec la solution RS. Ceci se produit au-delà d'une valeur critique du champ

$$h^c(\tau) = \left(\frac{4}{3}\tau\right)^{\frac{3}{2}} \quad (2.52)$$

qui est en accord avec les prévisions de DE ALMEIDA et THOULESS : on retrouve la ligne AT [133]. On montre également que c'est au niveau de cette ligne que la susceptibilité χ_{SG} diverge permettant par là même de l'identifier avec une ligne de transition entre la phase paramagnétique et la phase verre de spin.

La distribution de probabilité $P(q)$ associée à cette solution est représentée sur la figure 2.5. Elle présente, dans la phase verre de spin, une partie continue correspondant à la brisure infinie de symétrie des répliques. Cette caractéristique reste présente à toute température $T < T_C$, avec $q_{\text{EA}} \rightarrow 1$ quand $T \rightarrow 0$.

2.2.5 Structure ultramétrique de la phase verre de spins

Une conséquence surprenante de la solution de Parisi apparaît lorsqu'on considère la probabilité jointe du recouvrement entre trois répliques $P(q, q', q'')$. On montre que

$$P(q, q', q'') = \lim_{n \rightarrow 0} \frac{1}{(n-1)(n-2)(n-3)} \sum_{abc} \delta(Q_{ab} - q) \delta(Q_{bc} - q') \delta(Q_{ca} - q'') \quad (2.53)$$

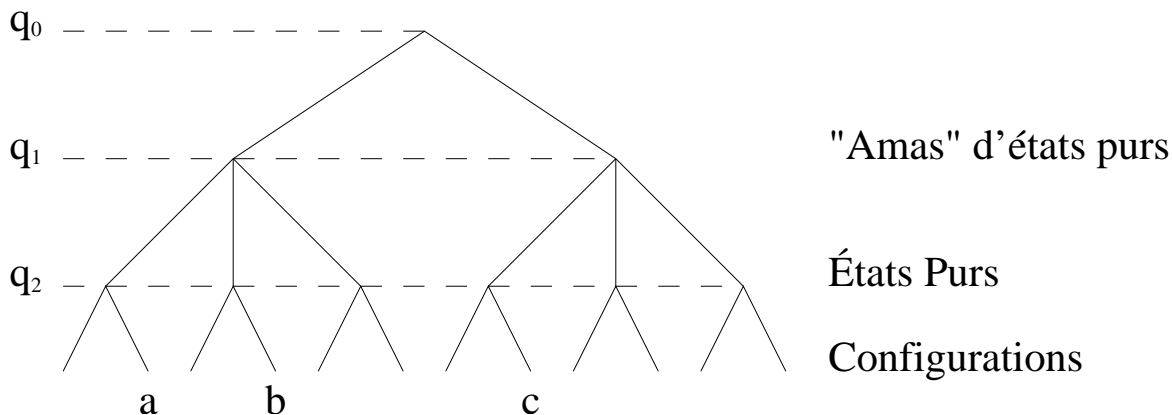


FIG. 2.6 – Organisation en arbre ultramétrique des états purs. Le schéma représente une brisure de symétrie à deux pas.

L'Ansatz choisi implique qu'au moins deux recouvrements sont égaux et que le troisième leur est supérieur ou égal (car $q(x)$ est une fonction croissante). Une autre manière de comprendre ce résultat est de définir une distance sur l'ensemble des configurations dans l'espace des phases, par exemple par la proportion de spins différents entre les deux configurations⁴. La distance ainsi obtenue $d_{ab} = 1 - q_{ab}$ vérifie alors une inégalité triangulaire 'renforcée'

$$d_{ab} = \max(d_{ac}, d_{bc}) \quad (2.54)$$

Une représentation graphique de ce type de structure est offerte par un arbre de type généalogique! Ainsi, l'arbre correspondant à la structure à deux pas de la figure (2.4) est représenté figure (2.6).

2.3 Quelques modèles solubles

Dans cette section je présente quelques modèles de verres de spins classiques. Les avoir à l'esprit permet de disposer de points de repère pour comprendre d'autres problèmes plus compliqués, ou nouveaux.

2.3.1 Modèles Replica Symmetric

Un exemple de modèle résolu par l'Ansatz RS est offert par le modèle de SK dit *sphérique* [138] dans lequel les variables de spins sont autorisées à prendre leurs valeurs dans \mathbb{R} . En revanche, on impose une contrainte collective de conservation de la norme.

⁴ou par d'autres manières naturelles : le résultat reste le même.

Le modèle avec interactions gaussiennes se résume ainsi

$$H = - \sum_{i < j} J_{ij} S_i S_j \equiv -\frac{1}{2} \langle S | J | S \rangle \quad (2.55)$$

$$S_i \in \mathbb{R} \quad \text{variables continues} \quad (2.56)$$

$$\sum_i S_i^2 = N \quad \text{contrainte sphérique} \quad (2.57)$$

la distribution de probabilité des couplages étant donnée par (2.2). Ce modèle peut être résolu de deux manières différentes :

- En diagonalisant J sur une base de vecteurs propres $|\lambda\rangle$ de valeur propre J_λ . Le Hamiltonien s'écrit alors dans la base diagonale $H = -\frac{1}{2} \sum_\lambda S_\lambda^2$ où $S_\lambda = \langle S | \lambda \rangle$. Pour une matrice gaussienne, la densité $\rho(\lambda)$ de valeurs propres est donnée par la loi de Wigner :

$$\rho(\lambda) = \frac{1}{2\pi} \sqrt{4 - \lambda^2} \quad (2.58)$$

Ce modèle présente une transition de phase caractérisée par une condensation au voisinage du vecteur propre J , $|\lambda_0\rangle$ de plus grande valeur propre, de sorte que $S_{\lambda_0} = m_0 > 0$ en dessous de T_C .

- La deuxième méthode consiste à utiliser le formalisme des répliques. Il se trouve alors que ce modèle est résolu par l'Ansatz RS.

Cet exemple permet d'avoir une idée intuitive de ce qui se passe dans le cas RS : l'ensemble des répliques se condense dans une région de l'espace des phase 'centrée' autour d'un seul état pur, $|\lambda_0\rangle$ (à la symétrie de renversement globale des spins près) et $q(T) = m_0^2(T)$ comme pour un ferromagnétique. Il est à noter que dans ce modèle, la condensation est possible car $S_i \in \mathbb{R}$ et donc $|S\rangle$ peut s'aligner avec $|\lambda_0\rangle$. Dans le cas du modèle SK, $S_i = \pm 1$ et il est impossible pour le système de condenser sur une seule valeur propre. Il doit en choisir plusieurs en réalisant un compromis entre, maximiser son recouvrement avec les vecteurs propres de plus basse énergie tout en trouvant des points de $\{-1, 1\}^N$, qui seuls lui sont accessibles, au voisinage de ce sous espace réduit. Dans le cas SK, le système a finalement un très grand nombre de manières vraiment différentes de résoudre ce dilemme comme le montre la brisure de symétrie des répliques. Une manière de le voir est d'écrire $q_{\alpha\beta} = \sum_\lambda q_{\alpha\lambda} q_{\beta\lambda}$, ainsi le recouvrement entre α et β découle de la manière dont chacune des répliques a résolu le dilemme précédent.

2.3.2 Modèles à un pas de brisure de symétrie des répliques

Le modèle à énergies aléatoires (REM)

Le REM (de Random Energy Model) a été introduit en 1980 par DERRIDA [121] comme un modèle simple de verre de spins soluble sans l'aide des répliques. Dans ce modèle, un 'échantillon' correspond à la donnée de 2^N états d'énergie indépendant tirés avec la probabilité

$$\mathcal{P}(E) = \frac{1}{\sqrt{N\pi}} \exp\left(-\frac{E^2}{N}\right) \quad (2.59)$$

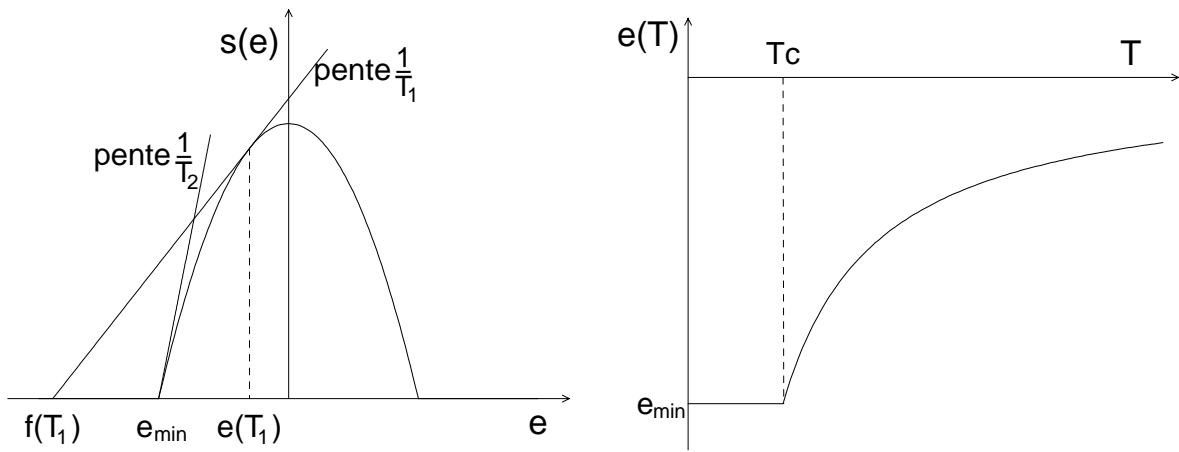


FIG. 2.7 – (a) Entropie en fonction de l'énergie dans le REM. La construction donne l'énergie et l'énergie libre en fonction de la température. Deux cas sont à considérer selon que $T_1 > T_C$ où $T_2 < T_C$. (b) Énergie en fonction de la température dans le REM.

A priori, aucun 'spin' n'intervient directement dans ce modèle mais on peut imaginer que chaque niveau d'énergie est associé à une configuration S particulière d'un système de N spins. Dans l'ensemble microcanonique, on obtient immédiatement l'expression de l'entropie pour un système d'énergie E :

$$S(E) \equiv \ln \mathcal{N}(E) = N \left(\ln 2 - \left(\frac{E}{N} \right)^2 \right) \quad (2.60)$$

où $\mathcal{N}(E) = 2^N \mathcal{P}(E)$ est la densité d'états d'énergie E . On voit alors immédiatement qu'à la limite thermodynamique $N \rightarrow \infty$, le système n'a aucun état d'énergie $E < E_0 = -\sqrt{\ln 2}$. Pour un système à l'équilibre thermique à la température T , on obtient en extrémalisant l'énergie libre que $E(T) = \frac{N}{2T}$ pour $T > T_C = 2\sqrt{\ln 2}$ et $E(T) = E_{min}$ pour $T < T_C$ (dans ce cas l'extrémum est obtenu sur le bord du domaine d'énergie et la relation $\frac{1}{T} = \frac{dS}{dE}$ ne tient plus). Voir la figure 2.7. Ainsi, dans le cadre de ce modèle la transition verre de spin est particulièrement 'pure' puisque le système gèle complètement en dessous de T_C : son énergie ne varie plus et son entropie est strictement nulle. Une particularité intéressante de ce modèle est qu'il peut être obtenu comme limite d'une famille de modèles : les modèles p spins où les interactions élémentaires entre les spins mettent en jeu des paquets de p spins (le modèle SK correspondant au cas $p = 2$).

Le modèle p-spins

Il est défini par

$$H = \sum_{(i_1, \dots, i_p)} J_{i_1 \dots i_p} S_{i_1} \cdots S_{i_p} \quad (2.61)$$

$$\mathcal{P}(J_{i_1 \dots i_p}) = \sqrt{\frac{N^{p-1}}{\pi p!}} \exp\left(-\frac{N^{p-1} J_{i_1 \dots i_p}^2}{p!}\right) \quad (2.62)$$

La normalisation $\frac{p!}{N^{p-1}}$ de la variance est nécessaire pour obtenir un champ local $h_i = O(1)$. On montre [121, 139] qu'à la limite $N \rightarrow \infty$

$$\mathcal{P}(E) \equiv \overline{\delta(E - H(S^1))} = \frac{1}{\sqrt{N\pi}} \exp\left(-\frac{E^2}{N}\right) \quad (2.63)$$

tous les modèles de ce type, quelque soit p , ont la même densité d'énergie que le REM. D'autre part, si on considère k configurations ayant deux à deux un nombre non nul de spins différents (à une symétrie \mathbb{Z}_2 globale prés...), c'est-à-dire ayant un recouvrement $|q^{(ij)}| < 1$ quelque soit $i \neq j$ alors

$$\mathcal{P}(E_1, \dots, E_k, q^{(ij)}) = \overline{\delta(E - H(S^1)) \cdots \delta(E - H(S^k))} \quad (2.64)$$

$$\xrightarrow{p \rightarrow \infty} \prod_{i=1}^k \mathcal{P}(E_i) \quad |q^{(ij)}| < 1 \quad (2.65)$$

Cette propriété assure l'indépendance des niveaux d'énergie et montre l'équivalence du modèle p-spins à la limite $p \rightarrow \infty$ et du REM⁵. Cette formulation permet également de définir les propriétés magnétiques du REM en étudiant les modèles p-spins en champ magnétique, mais également d'accéder à la nature en terme de brisure de symétrie des répliques de sa phase gelée⁶. Les propriétés magnétiques ont été étudiées par DERRIDA [121] qui trouve une transition à une température $T_C(h)$ finie et une susceptibilité magnétique $\chi(T) = \frac{1}{T}$ obéissant à la loi de Curie dans la phase paramagnétique et gelée $\chi(T) = \frac{1}{T_C}$ en dessous de T_C . GROSS et MÉZARD [139] ont étudié le modèle p-spins avec le formalisme des répliques. Ils montrent qu'à la limite où $p \rightarrow \infty$, l'hypothèse 1RSB devient exacte. La distribution de probabilité de recouvrement entre deux états purs distincts étant donnée par

$$P(q) = \frac{T}{T_C} \delta(q - \tanh^2(\beta_c h)) + \left(1 - \frac{T}{T_C}\right) \delta(q - 1) \quad (2.66)$$

avec la particularité que le paramètre d'Edwards-Anderson $q_{EA} = 1$, $\forall T < T_C$ et subit donc une discontinuité au passage de la transition. Pour cette raison, on parle de

⁵ ce n'est d'ailleurs pas le seul. Le modèle de Potts [140, 141, 142] à p états converge aussi, bien que plus lentement, vers un REM [143].

⁶ le modèle p-spins ($p > 2$) peut également être étudié pour lui-même en temps que généralisation du modèle SK : nous verrons ça dans la section suivante.

transition discontinue. Néanmoins, le terme discontinu pouvant prêter à confusion, il est intéressant de remarquer que cette transition reste néanmoins du second ordre au sens thermodynamique étant donné que $m(T) = (1 - T/T_C)$ est nul à la transition et que par conséquent l'énergie libre, qui ne fait intervenir $q(x)$ que sous forme intégrée, ne présente de singularité qu'au niveau de sa dérivée seconde en $T = T_C$ (c'est à dire que la chaleur latente est nulle, mais que la chaleur spécifique est discontinue). Nous reviendrons plus précisément sur ces questions dans la section suivante.

Le modèle p-spins sphérique

Signalons que CRISANTI et SOMMERS [144] ont étudié la version sphérique du modèle p-spins. La statique de ce modèle est analytiquement soluble quelque soit $p > 2$ grâce à un Ansatz 1RSB. Dans le cas $p = 2$, leur solution se réduit à la solution RS présentée précédemment. Ils obtiennent une température de transition $T_C(p)$ (en l'absence de champ extérieur) séparant une phase paramagnétique dans laquelle $q = 0$ et une phase 1RSB avec $q_0 = 0$ pour tout $T < T_C$ et $q_1(p, T) > 0$ présente une discontinuité à $T = T_C(p)$.

Le modèle de Hopfield

Un autre modèle dont la solution fait appel à une brisure de symétrie des répliques est le modèle introduit par HOPFIELD pour décrire le phénomène d'apprentissage dans un réseau de neurones [14]. Dans ce modèle la matrice d'interaction est donnée par

$$J_{ij} = \sum_{\mu=1}^p \xi_i^\mu \xi_j^\mu \quad (2.67)$$

où chaque motif ξ^μ est une configuration tirée aléatoirement. Ainsi, en moyenne deux motifs différents sont orthogonaux

$$\left\langle \frac{1}{N} \sum_i \xi_i^\mu \xi_i^\nu \right\rangle = \delta_{\mu\nu} \quad (2.68)$$

D'un point de vue biologique (ou informatique), chaque motif correspond à un élément *mémorisé* par le système de spins. Tant que le nombre de motifs p qui rentrent dans la définition de J est fini, les configurations alignées avec l'un des motifs constituent des minima d'énergie. En ce sens, il est donc possible de récupérer l'information mémorisée en laissant le système relaxer à basse température ($T < 1$) : son évolution va l'amener au voisinage du motif 'le plus proche' de l'état de départ [16]. À des températures encore plus basses ($T < 0.46$) apparaissent des états mixtes métastables formés par composition linéaire des états précédents. Néanmoins ce modèle reste essentiellement un modèle à la Mattis et aucune structure ultramétrique n'apparaît tant que $p < \infty$. Dans le cas où $p = \alpha N$, AMIT, GUTFREUND et SOMPOLINSKY ont également montré

que pour $\alpha < 0.138$, il existe une phase basse température dans laquelle les motifs sont toujours métastables. En revanche, lorsque T ou α augmente, il apparaît une transition *continue* similaire à celle du modèle SK. [16].

Un autre problème très intéressant consiste à étudier la version antiferromagnétique du modèle de Hopfield, où

$$J_{ij} = - \sum_{\mu=1}^p \xi_i^\mu \xi_j^\mu \quad (2.69)$$

Le système va chercher à minimiser son recouvrement avec les motifs ξ^μ . Ainsi, dans le cas où $p = 1$, le système va restreindre son mouvement à un hyperplan orthogonal à ξ^1 . Une application de ce modèle provient d'un modèle jouet pour décrire les marchés financiers : le jeu de la minorité [21] dans lequel chaque agent économique cherche à avoir un comportement aussi différent que possible de la masse des autres agents⁷. Dans ce contexte, il a été démontré que le modèle de Hopfield antiferromagnétique possède une transition *discontinue* entre une phase RS et une phase bien décrite par un Ansatz 1RSB [145].

2.4 Lien avec les verres structurels

Les travaux réalisés par KIRKPATRICK, THIRUMALAI et WOLYNES [146, 147, 148, 149, 150] vers la fin des années 1980 montrent qu'il est possible d'établir de nombreuses analogies entre les verres de spins présentant une transition discontinue (comme le modèle de Potts à plus de 4 états [3], le modèle p-spins avec $p > 2$) et les théories de champ moyen pour décrire la transition vitreuse dans les verres structurels [31].

Une première remarque pour justifier qu'il soit nécessaire de faire appel à ce type de modèle un peu exotiques consiste à remarquer que le Hamiltonien en terme de fonctionnelle de densité utilisé pour décrire les liquides surfondus et les verres structurels ne possède pas la symétrie de réflexion des modèles de verres de spins de type Ising. Il est donc naturel que le comportement des vrais verres de spins qui possèdent cette symétrie soit différent de celui des verres structurels qui ne la possèdent pas.

2.4.1 Transition dynamique dans les verres de spins discontinus

Dans les verres de spins discontinus du type verre de Potts à p états (avec $p > 4$) et modèles avec interactions à p spins avec $p > 2$, la transition statique à T_C est précédée d'une transition dynamique à une température $T_D > T_C$. Cette transition dynamique correspond à l'apparition d'un nombre exponentiel (avec la taille du système) d'états purs de haute énergie libre.

Dans le formalisme des répliques cette transition est signalée dans le cadre de l'Ansatz

⁷pour pouvoir acheter quand tous veulent vendre et vendre quand tous veulent acheter et finalement devenir riche !

1RSB par l'apparition d'une solution pour laquelle $q_0 = 0$ et $q_{\text{EA}} = q_1 > 0$. Néanmoins comme simultanément le poids de ce type de solution est nul ($m = 1$ dans la 1RSB), ils n'ont aucune influence sur les propriétés thermodynamiques du système. En fait, la valeur q_1 correspond à la valeur de l'auto-recouvrement d'un système bloqué dans l'un des nombreux états purs et il est impossible (avec probabilité 1) de trouver deux états purs *différents* ayant un recouvrement non nul.

Techniquement, il est possible d'écrire des équations dynamiques de type Langevin pour une version 'soft' du modèle p-spins (où de Potts). Ensuite en utilisant un formalisme de théorie des champs, d'obtenir des équations dynamiques pour les fonctions de corrélations. On peut alors déterminer les propriétés aux temps longs des fonctions de corrélations à deux temps. Il se trouve que dans le cas des modèles discontinus la solution pour $q = C(t = \infty)$ fait intervenir trois points fixes en dessous de T_D , 0 et $q_1(T)$ étant des points fixes stables. En revanche la présence d'un point fixe instable de la dynamique entre 0 et q_1 empêche le système d'attendre l'état d'équilibre $q = 0$.

2.4.2 Transition statique et crise entropique

Pour $T_C < T < T_D$, le nombre d'états métastables est exponentiellement grand. Ceci se manifeste lorsqu'on cherche à compter les solutions des équations TAP (pour Thouless, Anderson, Palmer [151]). Il y a néanmoins deux manières de calculer l'énergie libre des états TAP. Une première manière consiste à réaliser une moyenne sur tous les états indépendamment de leur poids de Gibbs $P_\alpha = \frac{1}{Z} \exp(-\beta F_\alpha)$. Une seconde méthode consiste à prendre en compte ce poids. La différence entre les deux modes de calculs fait intervenir l'entropie configurationnelle des états d'énergie libre f définie par

$$S_{\text{conf}}(f, T) = \frac{1}{N} \ln \mathcal{N}(f, T) \quad (2.70)$$

$$\mathcal{N}(f, T) = \sum_{\alpha} \delta(f - f_{\alpha}) \quad (2.71)$$

Les états qui contribuent le plus à une température T ont une énergie libre $f^*(T)$ donnée par $\frac{1}{T} = \left(\frac{dS_{\text{conf}}}{df} \right) (f = f^*)$. La construction est identique à celle du REM à la différence près que S_{conf} dépend de la température T . Quand $T < T_C$, il apparaît une crise entropique manifestée par $S_{\text{conf}} = 0$. A la différence du REM, l'entropie S_{conf} mesure le nombre d'états purs (ou métastables) alors que $S(E)$ mesure le nombre total d'états d'énergie E , mais il est difficile de définir la notion d'états purs dans le REM.

2.4.3 Lien avec les verres structurels

Ensuite, de nombreuses analogies sont présentes :

- Le paramètre d'ordre de la transition vitreuse

$$F(q) = \lim_{t \rightarrow \infty} \lim_{t_w \rightarrow \infty} \langle \rho(q, t + t_w) \rho(-q, t) \rangle$$

subit une discontinuité à la transition.

- La transition thermodynamique s'accompagne d'une crise entropique
- Les équations dynamiques pour le modèle p-spins $p = 3$ sont formellement identiques aux équations schématiques [152] de la théorie de couplage de mode (du moins dans la phase ergodique) qui décrit la relaxation des liquides surfondus proche de la transition vitreuse. En effet, l'approximation de couplage de modes consiste à négliger dans la solution perturbative les diagrammes qui renormalisent les vertex. Or il se trouve que ces diagrammes s'annulent exactement à la limite thermodynamique pour le p-spin sphérique [153]. En particulier ces deux théories prédisent l'existence d'une température de transition dynamique supérieure à la température de transition statique en dessous de laquelle apparaissent de nombreux états métastables de durée de vie infinie dans lesquels le système reste coincé. Ces états métastables hauts en énergie libre, sont en nombre exponentiel avec la taille du système et en conséquence l'entropie configurationnelle défini par $S_{\text{conf}}(f, T) = \frac{1}{N} \ln \mathcal{N}(f, T)$ n'est pas nulle. Une restriction à la théorie de couplage de mode 'classique' est qu'elle est limitée à la description de systèmes à l'équilibre. Néanmoins, récemment LATZ [154] a pu obtenir des équations qui généralisent la théorie de couplage de mode au cas hors-équilibre. Les équations obtenues sont très similaires à celles qui apparaissent dans le p-spin [114].
- Néanmoins, ces états ayant une énergie libre haute n'interviennent pas dans les propriétés d'équilibre du système. Ainsi, d'un point de vue purement statique, il ne se produit aucune discontinuité à T_D .

2.4.4 En dimension finie

Pour faire le lien entre la description précédente de la transition vitreuse et les expériences réalisées sur des verres fragiles ou polymériques, il est nécessaires de modifier un petit peu les résultats obtenus par les modèles champ moyen qui correspondent à des interactions à portée infinie (ou alternativement à une dimension spatiale infinie). Dans les modèles champ moyen, les états purs qui apparaissent en dessous de T_D ont une durée de vie infinie. Ceci n'est plus le cas en dimension finie où des processus activés sont possibles et permettent de sauter entre des états d'énergies libre différentes. Les processus activés correspondent à la nucléation d'une phase métastable β à l'intérieur d'une phase métastable initiale α . Qualitativement, le phénomène est similaire à celui qui se produit dans les systèmes présentant des transitions du premier ordre et permet des sauts entre différents états métastables. Du coup, à la température T_D le système ne présente plus de divergence du temps de relaxation, néanmoins cette température marque le début d'un nouveau comportement : au-dessous de T_D la dynamique est

contrôlée par les processus activés⁸.

⁸Ce changement de processus dynamique pourrait même être à l'origine du changement de comportement observé sur $\beta(T)$ (l'exposant de non-exponentialité dans la loi de KWW) par ALEGRÌA et ses collaborateurs [89]. Ils observent que dans des polymères fondus β augmente linéairement avec la température juste au-dessus de T_g avant de devenir indépendant de la température pour une température de crossover $T \simeq 1.23T_g$, assez proche de celle habituellement retenue de $1.3T_g$.

Chapitre 3

Rôle de la matrice d'interaction dans les modèles champ moyens

3.1 Introduction

Depuis les années 1970, de nombreux modèles champ moyens ont été étudiés, en commençant par le modèle de Sherrington-Kirkpatrick qui possède une transition continue et dont la solution fait intervenir une brisure continue de la symétrie des répliques. L'apparition d'un nombre extensif d'états purs qui interviennent dans la description statique du modèle en dessous de T_C impose de ne pas se limiter à la solution RS.

Néanmoins, dans d'autres modèles tels les modèles avec interaction à p -spins avec $p > 2$, le modèle de Potts avec plus de 4 états, le modèle de Hopfield à température négative (aussi dénommé anti-ferromagnétique), le ROM [28] où plus récemment le modèle SIMSK [156] à température négative présentent une discontinuité du paramètre d'ordre à la transition statique T_K . D'autre part, cette transition statique est précédée d'une transition dynamique à une température $T_D > T_K$ qui s'interprète comme l'apparition d'un nombre extensif d'états purs sans poids thermodynamique pour $T > T_K$, mais dans lesquels le système peut rester bloqué dynamiquement. L'intérêt de ce type de modèle est que le scénario est identique à ce qui se produit dans les verres structurels [147]

Dans l'étude qui suit, nous nous intéressons à une classe de modèles champ moyen avec interaction à $p = 2$ spins pour lesquels les propriétés statistiques de la matrice d'interaction sont définies par son spectre $\rho(\lambda)$. Nous discutons pour ces modèles la nature de la transition vitreuse en fonction du comportement de $\rho(\lambda)$. Plus précisément,

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} S_i S_j \quad (3.1)$$

où les S_i sont des spins d'Ising et la matrice d'interaction J est construite comme suit

$$J = \mathcal{O}^T \Lambda \mathcal{O} \quad (3.2)$$

où V est une matrice aléatoire orthogonale choisie avec la mesure de Haar (qui est la mesure uniforme sur le groupe $O(N)$). La matrice Λ est diagonale et ses éléments sont tirés de manière indépendante avec la distribution $\rho(\lambda)$. Le support de ρ étant borné et indépendant de N , ce qui assure l'existence de la limite thermodynamique.

On peut remarquer que le fait que les valeurs propres de J soient choisies indépendamment marque une différence avec ce qui se produit, par exemple, dans le cas du modèle SK où les valeurs propres ont tendance à se repousser [155]. Néanmoins, à la limite thermodynamique nous montrons que cela ne modifie pas le comportement du modèle obtenu et qu'en particulier les résultats déjà connus pour le modèle SK (et d'autres) sont retrouvés. La seule différence introduite par ce choix d'indépendance est que les valeurs propres échantillonnent moins régulièrement la distribution ρ pour N petit conduisant à une convergence moins rapide des simulations vers la limite thermodynamique que dans le cas où les valeurs propres se repoussent.

Nous montrons que la nature de la transition de phase ne dépend que de la manière dont $\rho(\lambda)$ s'annule au voisinage de sa valeur propre maximale λ_{max} c'est-à-dire celle de plus basse énergie. Pratiquement, nous montrons qu'une transition de phase continue (avec FRSB) existe à T_C dans le modèle d'Ising si le modèle sphérique avec la même densité $\rho(\lambda)$ possède une transition RS à la température $T_C > 0$. Lorsque cela n'est pas le cas nous étudions le modèle par un Ansatz 1RSB. En utilisant la méthode développée par MONASSON [162] nous pouvons alors identifier la transition dynamique simplement par un calcul statique, ce qui permet d'éviter d'étudier la stabilité de la matrice Hessienne. La température T_K est également obtenue.

Nous comparons ensuite les prédictions analytiques pour T_C , dans le cas d'un modèle continu, ou T_K et T_D dans le cas d'un modèle discontinu, avec des simulations numériques Monte Carlo et d'énumération exacte sur des systèmes de petite taille. Les simulations Monte Carlo permettant d'estimer T_D en bon accord avec les calculs analytiques et les énumérations exactes, qui accèdent directement aux quantités thermodynamiques, permettant de démontrer le caractère purement dynamique de la transition à T_D .

Parmi les densités $\rho(\lambda)$ que nous choisissons d'étudier figurent celles qui correspondent aux modèles bien connus évoqués plus haut. Ceci permettra de tester notre approche. Ainsi, dans les modèles suivants les spectres de la matrice d'interaction sont connus :

- (i) Le modèle de Sherrington-Kirkpatrick [130] a un spectre donné par la loi du demi-cercle de Wigner [155] :

$$\rho(\lambda) = \frac{(4 - \lambda^2)^{\frac{1}{2}}}{2\pi} \quad (3.3)$$

- (ii) Le modèle SIMSK a un spectre donné par [156]

$$\rho(\lambda) = \frac{(4 - \lambda)^{\frac{1}{2}}}{2\pi\lambda^{\frac{1}{2}}} \quad (3.4)$$

- (iii) Le modèle de Hopfield [14] avec un nombre extensif $p = \alpha N$ de motifs

possède un spectre [157]

$$\begin{aligned}\rho(\lambda) &= \frac{(4\lambda - (\lambda + 1 - \alpha)^2)^{\frac{1}{2}}}{2\pi\lambda} + (1 - \alpha)\delta(\lambda) \quad \text{for } \alpha < 1 \quad \lambda = 0 \text{ and } \lambda \in [(1 - \sqrt{\alpha})^2, (1 + \sqrt{\alpha})^2] \\ &= \frac{(4\lambda - (\lambda + 1 - \alpha)^2)^{\frac{1}{2}}}{2\pi\lambda} \quad \text{for } \alpha \geq 1 ; \lambda \in [(\sqrt{\alpha} - 1)^2, (1 + \sqrt{\alpha})^2]\end{aligned}\tag{3.6}$$

(iv) Le ROM [28] possède quant à lui un spectre

$$\rho(\lambda) = \alpha\delta(\lambda - 1) + (1 - \alpha)\delta(\lambda + 1)\tag{3.7}$$

Parmi ces modèles, il apparaît que le modèle SIMSK s'identifie à un modèle de Hopfield avec N motifs. D'autre part, le modèle de Hopfield de part son spectre dissymétrique aura un comportement différent à température positive et négative. En effet, il est connu qu'à température positive il possède une transition continue [16], alors qu'à température négative il possède une transition de type structurelle [145, 156]. En ce qui concerne le ROM, le cas $\alpha = 1/2$ a été étudié en détail par MARINARI, PARISI et RITORT [28] pour son application à un modèle présentant une dynamique lente en l'absence de désordre gelé. Il apparaît que ce modèle présente une transition structurelle. D'autre part, son comportement est très proche du REM [121], c'est-à-dire que la transition structurelle est très nette. Cela se manifeste lorsqu'on regarde l'entropie qui est pratiquement nulle et la valeur du paramètre d'ordre qui est très proche de 1 à la transition dynamique. Nous montrons que les ROM avec $\alpha > 1/2$ se rapprochent encore d'avantage du REM.

3.2 Moyenne sur le désordre $O(N)$

3.2.1 Redérivation de la formule d'Itzykson-Zuber

Une étape clé dans la solution du ROM [28] consiste à prendre la moyenne sur le désordre $O(N)$. Marinari, Parisi et Ritort parviennent à le faire en transposant pour des matrices orthogonales $O(N)$ un résultat dû à ITZYKSON et ZUBER [159] pour des matrices unitaires $U(N)$. Nous donnons ici une redérivation plus simple bien que non rigoureuse de ce résultat par la méthode des répliques.

L'idée est de calculer l'énergie libre du modèle sphérique par deux méthodes différentes. La première méthode pour calculer l'énergie libre d'un modèle sphérique dont le spectre de la matrice d'interaction est donné par $\rho(\lambda)$ consiste à passer dans la base des vecteurs propres de J comme l'ont fait KOSTERLITZ, THOULESS et JONES [138] dans le cas du modèle SK sphérique. On obtient en suivant pas à pas leur démonstration

$$g = \frac{\overline{\ln(Z)}}{N} = \frac{1}{2} \ln(2\pi) - \frac{1}{2} \int d\lambda \rho(\lambda) \ln(\mu - \lambda)\tag{3.8}$$

où μ est un multiplicateur de Lagrange qui assure la contrainte sphérique.

Une deuxième méthode consiste à utiliser les répliques. La première étape consiste à écrire la fonction de partition du système répliqué n fois

$$Z^n = \int \prod_{i,a} dS_i^a \exp \left(\frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \sum_a S_i^a S_j^a - \frac{\mu}{2} \sum_{i,a} S_i^{a2} \right) \quad (3.9)$$

où $a = 1, \dots, n$ indice les différentes répliques. La formule d'Itzykson-Zuber permet d'obtenir [28]

$$\overline{\exp \left(\frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \sum_a S_i^a S_j^a \right)} = \exp \left(\frac{N}{2} \text{Tr} G(Q) + \text{t.s.e.} \right) \quad (3.10)$$

où $Q_{ab} = \frac{1}{N} \sum_i S_i^a S_i^b$ et t.s.e. sont des termes sous-extensifs. Nous allons supposer cette forme et obtenir $G(Q)$ en comparant le résultat exact (3.8) avec le résultat du présent calcul. La suite du calcul par la méthode des répliques est standard et conduit à

$$\frac{\ln(\overline{Z^n})}{nN} = \frac{1}{2} \ln(2\pi) + \frac{1}{2} + \frac{1}{2n} \text{extr}_Q [\text{Tr} G(Q) - \mu \text{Tr} Q + \text{Tr} \ln(Q)] \quad (3.11)$$

À ce stade, il est nécessaire de faire un Ansatz sur la matrice Q . Le modèle faisant intervenir des spins continus, le système peut minimiser son énergie en condensant sur le vecteur propre de plus basse énergie comme cela se produit dans le modèle SK sphérique. L' Ansatz naturel est donc RS et nous supposons que $Q = q_0 I + qU$ où $U_{ab} = 1$ quelque soit a, b . L'extrémalisation par rapport à q conduit à

$$g = \lim_{n \rightarrow 0} \frac{\ln(\overline{Z^n})}{nN} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \ln(2\pi) - \frac{1}{2} \min_{q_0} [\mu q_0 - G(q_0) - \ln(q_0)] \quad (3.12)$$

et en comparant au calcul direct, on obtient une expression implicite pour G sous la forme d'une transformation de Legendre qui peut être inversée pour donner

$$G(z) = \min_{\mu} [\mu z - \int d\lambda \rho(\lambda) \ln(\mu - \lambda)] - \ln(z) - 1 \quad (3.13)$$

où explicitement

$$G(z) = z\mu(z) - \int d\lambda \rho(\lambda) \ln(\mu(z) - \lambda) - \ln(z) - 1 \quad (3.14)$$

où $\mu(z)$ est solution de

$$z = \int \frac{\rho(\lambda) d\lambda}{\mu(z) - \lambda} \quad (3.15)$$

En différenciant l'équation (3.13) on obtient

$$G'(z) = \mu(z) - \frac{1}{z} \quad (3.16)$$

Nous avons montré [126] que ce résultat est identique à celui obtenu par Marinari et ses collaborateurs [28] qui ont transposés les résultats d'Itzykson et Zuber [159]

3.2.2 Quelques exemples

- Modèle de Sherrington-Kirkpatrick. Le premier exemple à considérer pour tester le résultat précédent est le cas où la matrice est gaussienne : c'est le cas du modèle SK. L'intégrale sur le désordre gaussien s'obtient directement et $G(z) = \frac{z^2}{2}$. Avec le formalisme développé ici, il vient d'après (3.15)

$$z = \frac{1}{2\pi} \int_{-2}^2 d\lambda \frac{\sqrt{4 - \lambda^2}}{\mu(z) - \lambda} = \frac{\mu(z) - \sqrt{\mu(z)^2 - 4}}{2} \quad (3.17)$$

et en inversant

$$\mu(z) = z + \frac{1}{z} \quad (3.18)$$

qui donne bien $G(z) = z^2/2$ en utilisant l'équation (3.16).

- Modèle de Hopfield. Les mêmes étapes conduisent à

$$G(z) = -\alpha \ln(1 - z) \quad (3.19)$$

- Le ROM. En reproduisant encore une fois les mêmes étapes, un calcul plus pénible¹ conduit en posant $m = 2\alpha - 1$ à

$$G(z) = \frac{1}{2} \left[(1 + 4z(m + z))^{\frac{1}{2}} + m \ln \left((1 + 4z(m + z))^{\frac{1}{2}} + 2z + m \right) - \ln \left((1 + 4z(m + z))^{\frac{1}{2}} + 1 + 2mz \right) - m \ln(m + 1) - 1 - \ln(2) \right] \quad (3.20)$$

- Le modèle rectangulaire. Ce modèle est défini par $\rho(\lambda) = \frac{1}{2}$ pour $\lambda \in [-1, 1]$. Dans ce cas

$$G(z) = \ln \left(\frac{\sinh(z)}{z} \right) \quad (3.21)$$

3.3 Modèle avec spins d'Ising

Action au point col

Lorsqu'on répète le calcul précédent pour un Hamiltonien avec des spins d'Ising on obtient

$$\frac{\ln(\overline{Z^n})}{N} = \text{extr}_{Q, \Lambda} S^{**}[Q, \Lambda] \quad (3.22)$$

où

$$S^{**}[Q, \Lambda] = \frac{1}{2} \text{Tr} G(\beta Q) + \frac{1}{2} \text{Tr} Q \Lambda + \ln \left[\text{Tr}_{S_a} \exp \left(-\frac{1}{2} \sum_{a,b} \Lambda_{ab} S_a S_b \right) \right] \quad (3.23)$$

¹sauf avec Mathematica...

La condition de stationnarité par rapport à une variation infinitésimal de Q , $\partial S^{**}/\partial Q = 0$ conduit à $\Lambda = -\beta G'(\beta Q)$. En remplaçant dans l'équation précédente on peut écrire l'action uniquement en fonction de la matrice de recouvrement de Parisi Q . On a alors

$$\frac{\ln(\overline{Z}^n)}{N} = \text{extr}_Q S[Q] \quad (3.24)$$

où

$$S[Q] = \frac{1}{2} \text{Tr} G(\beta Q) - \frac{\beta}{2} \text{Tr} Q G'(\beta Q) + \ln \left[\text{Tr}_{S_a} \exp \left(\frac{\beta}{2} \sum_{a,b} [G'(\beta Q)]_{ab} S_a S_b \right) \right] \quad (3.25)$$

À cette étape, il est possible de montrer que si on utilise la densité de valeurs propres provenant des modèles de SK, Hopfield, SIMSK le point col obtenu est le même. Ceci prouve que le modèle où les valeurs propres sont tirées indépendemment est identique à la limite thermodynamique au modèle où les valeurs propres proviennent d'une diagonalisation d'une matrice aléatoire et où elles présentent donc des corrélations.

3.3.1 Énergies libres recuites et *replica symmetric*

L'énergie libre recuite s'obtient à partir de \overline{Z} , c'est-à-dire pour $n = 1$: on s'attend à ce qu'elle soit exacte dans la phase paramagnétique. On obtient

$$f_{\text{recuite}} = -\frac{\ln(2)}{\beta} - \frac{1}{2\beta} G(\beta) \quad (3.26)$$

et l'entropie par $s_{\text{recuite}} = \beta^2 \frac{\partial f_{\text{recuite}}}{\partial \beta}$:

$$s_{\text{recuite}} = \ln(2) + \frac{1}{2} G(\beta) - \frac{\beta}{2} G'(\beta) \quad (3.27)$$

Le résultat RS s'obtient en faisant l'Ansatz $Q_{ab} = (1-q)\delta_{ab} + q$ et l'action s'écrit alors au premier ordre en n (le seul utile puisqu'ensuite on considère la limite $n \rightarrow 0$ pour calculer l'énergie libre)

$$S[Q] = n S_{RS}[q] = \frac{1}{2} [G(\beta(1-q)) + \beta q G'(\beta(1-q)) - \beta^2 q(1-q) G''(\beta(1-q))] \quad (3.28)$$

$$+ \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dz}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{z^2}{2}} \ln \left[2 \cosh \left(\beta z \sqrt{q G''(\beta(1-q))} \right) \right]$$

et la valeur de q qui maximise $S_{RS}[q]$ est donnée par [156]

$$q = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dz}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{z^2}{2}} \tanh^2 \left(\beta z \sqrt{q G''(\beta(1-q))} \right) \quad (3.29)$$

Le développement au voisinage de $q = 0$ de cette solution montre qu'il existe une transition continue à une température $T_C = 1/\beta_c$ où β_c est donné par

$$\beta_c^2 G''(\beta_c) = 1 \quad (3.30)$$

En utilisant (3.16) cette équation devient

$$\int d\lambda \frac{\rho(\lambda)}{(\mu_c - \lambda)^2} = \infty \quad (3.31)$$

et donc $\mu_c = \lambda_{\max}$ où λ_{\max} est la plus grande valeur propre de J . On obtient alors que T_C est donnée par :

$$\frac{1}{T_C} = \int d\lambda \frac{\rho(\lambda)}{\lambda_{\max} - \lambda} \quad (3.32)$$

Ainsi, l'existence d'une transition de phase continue pour le modèle avec des spins d'Ising dépend de l'existence d'une transition à température finie dans le modèle sphérique correspondant. En particulier, les deux transitions auront lieu à la même température T_C . *A priori* la description de la transition continue qui intervient à T_C nécessite l'emploi d'une brisure complète de la symétrie des répliques comme dans le cas du modèle SK. Néanmoins, l'Ansatz RS devrait pouvoir permettre de localiser le moment où la solution recuite devient instable et donc conduire à la bonne température de transition. D'autre part, il est possible de retrouver le même résultat sans faire l'Ansatz RS en utilisant un développement de Landau. On écrit $Q_{ab} = \delta_{ab} + \omega_{ab}$ et on développe l'équation (3.25) au voisinage de $\omega = 0$. Cela conduit à

$$S[Q] = \frac{n}{2}G(\beta) + \frac{\beta^2}{2}G''(\beta) (\beta^2 G''(\beta) - 1) \text{Tr} \omega^2 + o(\omega^2) \quad (3.33)$$

La nature de la transition de phase est alors dictée par le coefficient devant $\text{Tr} \omega^2$. Le résultat obtenu est identique à celui obtenu par l'Ansatz RS. Ainsi, l'équation (3.32) montre alors qu'une transition continue à température finie se produit si et seulement si $\rho(\lambda) = o((\lambda - \lambda_c)^\gamma)$ au voisinage de sa valeur propre maximale, avec $\gamma > 0$.

On peut alors revenir aux modèles témoins et déterminer la nature de leur transition grâce à ce critère. On obtient la classification suivante :

- modèle SK : $\gamma = 1/2$ - second ordre,
- modèle de Hopfield $\beta > 0$ quelque soit α : $\gamma = 1/2$ - second ordre,
- modèle de Hopfield $\beta < 0$, $\alpha > 1$: $\gamma = 1/2$ - second ordre,
- modèle de Hopfield $\beta < 0$, $\alpha < 1$: fonction delta à λ_{\max} - premier ordre,
- modèle SIMSK (équivalent à Hopfield à $\alpha = 1$) $\beta < 0$: $\gamma = -1/2$ - premier ordre,
- ROM : fonction delta à λ_{\max} - premier ordre,
- modèle rectangulaire : $\gamma = 0$ - premier ordre.

3.3.2 Étude par l'Ansatz 1RSB

Dans de nombreux modèles, comme le modèle de SK, de Hopfield, le ROM, l'entropie calculée avec l'Ansatz RS devient négative. Ce résultat non physique implique que la symétrie des répliques doit être brisée. La brisure de symétrie des répliques résultant de l'apparition d'un nombre exponentiel d'états purs. Un premier pas consiste

à réaliser l'Ansatz 1RSB. Dans le cadre de cet Ansatz, il est possible d'étudier l'apparition d'états purs de haute énergie libre qui ne contribuent pas à la statique du modèle mais provoquent une transition dynamique à une température $T_D > T_K$ [147, 162]. Pour cela on considère une forme particulière de l'Ansatz 1RSB où le recouvrement minimal vaut $q_0 = 0$ en l'absence de champ extérieur. Ainsi, on obtient :

$$S[q, m] = \frac{m-1}{2m} G(\beta(1-q)) + \frac{1}{2m} G(\beta(1-q+qm)) - \frac{\lambda}{2}(1-q+mq) + \frac{1}{m} \ln \left(\int_{-\infty}^{\infty} \frac{dz}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{z^2}{2}} \cosh^m(\sqrt{\lambda}z) \right) \quad (3.34)$$

où :

$$\lambda = \frac{\beta}{m} (G'(\beta(1-q+mq)) - G'(\beta(1-q))) \quad (3.35)$$

En suivant MONASSON [162] nous développons $S[q, m]$ au voisinage de $m = 1$:

$$S[q, m] = -\beta f_{\text{recuite}} + (m-1)V(q) + o((1-m)^2) \quad (3.36)$$

L'apparition d'un minimum local de $V(q)$ pour q non nul signale l'apparition d'états purs en nombre extensif, et donc la transition dynamique T_D . Le potentiel peut alors être facilement calculé et conduit à :

$$V(q) = \left. \frac{\partial S[q, m]}{\partial m} \right|_{m=1} \quad (3.37)$$

$$= -\frac{1}{2} (G(\beta(1-q)) - G(\beta) + \beta q G'(\beta)) + \frac{1+q}{2} \lambda - e^{-\frac{\lambda}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dz}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{z^2}{2}} \cosh(\sqrt{\lambda}z) \ln \cosh(\sqrt{\lambda}z) \quad (3.38)$$

où

$$\lambda = \beta (G'(\beta) - G'(\beta(1-q))) \quad (3.39)$$

Ce résultat s'identifie au calcul recuit de la complexité des états TAP trouvé par PARISI et POTTERS [161] dans le cas de modèles de spins avec des matrices d'interaction orthogonales.

La température de transition dynamique est alors donnée par :

$$V''(q_D) = V'(q_D) = 0, \quad \text{et} \quad q_D \neq 0 \quad (3.40)$$

et la température de transition statique par :

$$V'(q_C) = V(q_C) = 0, \quad \text{et} \quad q_C \neq 0 \quad (3.41)$$

L'utilisation de $V(q)$ permet de localiser les transitions statiques et dynamiques de la même manière que dans une transition de phase du premier ordre (au sens thermodynamique) plus classique comme la transition solide-liquide par exemple, avec $V(q)$ tenant le rôle de l'énergie libre de Landau. Sauf qu'en champ moyen les états métastables acquièrent une durée de vie infinie.

On obtient ensuite les dérivées première et seconde de $V(q)$ ainsi que l'expression de $V''(q^*)$ au point q^* où $V'(q^*) = 0$. On obtient :

$$V'(q) = \frac{\beta^2}{2} G''(\beta(1-q)) (q - \Gamma(q)) \quad (3.42)$$

$$V''(q) = \frac{\beta^2}{2} G''(\beta(1-q)) (1 - \Gamma'(q)) - \frac{\beta^3}{2} G'''(\beta(1-q)) (q - \Gamma(q)) \quad (3.43)$$

$$V''(q^*) = \frac{\beta^2}{2} G''(\beta(1-q^*)) \left(1 - \beta^2 G''(\beta(1-q^*)) e^{-\frac{\lambda}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dz}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{z^2}{2}} \frac{1}{\cosh^3(\sqrt{\lambda}z)} \right) \quad (3.44)$$

où

$$\Gamma(q) = e^{-\frac{\lambda}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dz}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{z^2}{2}} \tanh^2(\sqrt{\lambda}z) \cosh(\sqrt{\lambda}z) \quad (3.45)$$

On note que le point $q = 0$ est toujours un point stable de $V(q)$ et que sa dérivée

$$V''(0) = \frac{\beta^2}{2} G''(\beta) (1 - \beta^2 G''(\beta)) \quad (3.46)$$

Ainsi, selon le comportement de β_c on obtient plusieurs comportements possibles :

- (i) $\beta_c = \infty$. On remarque d'après l'équation (3.15) qu'à toute température, $\beta^2 G''(\beta) < 1$, et alors $V''(0) > 0$. Ainsi, soit $q = 0$ est le seul minimum de $V(q)$, soit il en apparaît un second à T_D à une valeur q_D . Dans ce cas, le système subit une transition dynamique à T_D et éventuellement ensuite une transition statique à une température T_K lorsque $V(q^*(T_K)) = 0$.
- (ii) $\beta_c = 1/T_C < \infty$. D'après (3.15), $\beta^2 G''(\beta) < 1$ pour $\beta < \beta_c$ et $\beta^2 G''(\beta) \geq 1$ pour $\beta \geq \beta_c$. Ainsi, le point paramagnétique $q = 0$ devient instable en dessous de T_C et une transition continue intervient. Pourtant, dans ce cas on ne peut pas exclure la possibilité qu'une transition dynamique survienne à une température $T_D > T_C$. Néanmoins, si G' est convexe, l'équation (3.44) assure qu'il n'existe pas de transition discontinue et la transition est bien dans ce cas une transition continue à T_C .

Le calcul 1RSB peut être effectué pour le ROM en fonction de α . La figure 3.1 représente les températures T_D et T_K obtenues grâce à la résolution numérique des paires d'équations qui les définissent. On a également représenté sur cette figure la température T_A qui correspond à l'annulation de l'entropie recuite (annealed). Cette dernière température constitue une borne inférieure à la température de transition statique T_K . Il se trouve que comme il avait déjà été remarqué dans [28], T_A est très proche de T_K dans le cas $\alpha = 1/2$ ce qui signale un comportement très proche du REM. La figure 3.1 montre que ce comportement est encore accentué lorsque la valeur de α augmente. D'autre part nous avons également pu observer que parallèlement, la valeur de q_D se rapproche de 1, ce qui supporte d'autant plus la ressemblance croissante entre ce modèle pour $\alpha \sim 1$ et le REM.

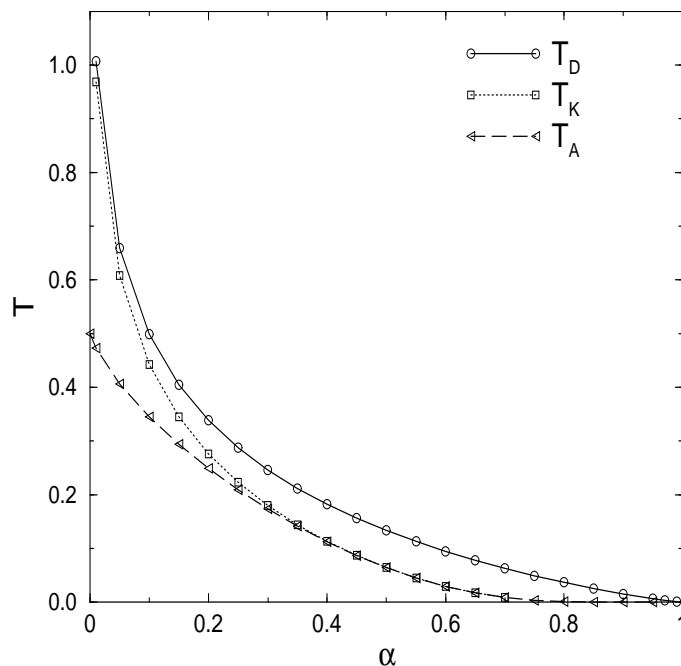


FIG. 3.1 – Les différentes températures apparaissant dans le ROM en fonction de α .

3.4 Simulations numériques

Nous décrivons dans cette section les simulations Monte Carlo et d'énumération exacte effectuées pour le ROM pour diverses valeurs de α , et pour le modèle rectangulaire qui exhibent tous deux une transition dynamique. Le modèle rectangulaire ayant la particularité de se trouver exactement à la limite de la classe de modèles possédant une transition structurelle ($\gamma = 0$).

La première étape des simulations consiste à générer la matrice d'interaction J . Nous choisissons d'obtenir un jeu de N vecteurs orthogonaux distribués avec la mesure de Haar en diagonalisant une matrice aléatoire gaussienne symétrique, pour laquelle on sait que les vecteurs propres possèdent cette propriété statistique.

Le choix des vecteurs propres en revanche n'est pas réalisé au hasard. Au contraire, pour limiter les effets de taille finie, nous choisissons

- dans le ROM de prendre αN valeurs propres égales à 1 et $(1 - \alpha)N$ valeurs propres égales à -1.
- dans le modèle rectangulaire, de prendre les N valeurs propres régulièrement espacées sur l'intervalle $[-1, 1]$.

Ce choix particulier montre une convergence bien meilleure pour des petites valeurs de N que le choix de valeurs propres indépendantes tirées avec la densité $\rho(\lambda)$. Dans ces deux cas, le choix des valeurs propres était relativement naturel. Notons néanmoins, qu'il est également possible de mettre au point une procédure analogue pour des distributions $\rho(\lambda)$ plus compliquées du type loi de Wigner.

Nous avons ensuite mené des simulations Monte Carlo pour des systèmes de tailles va-

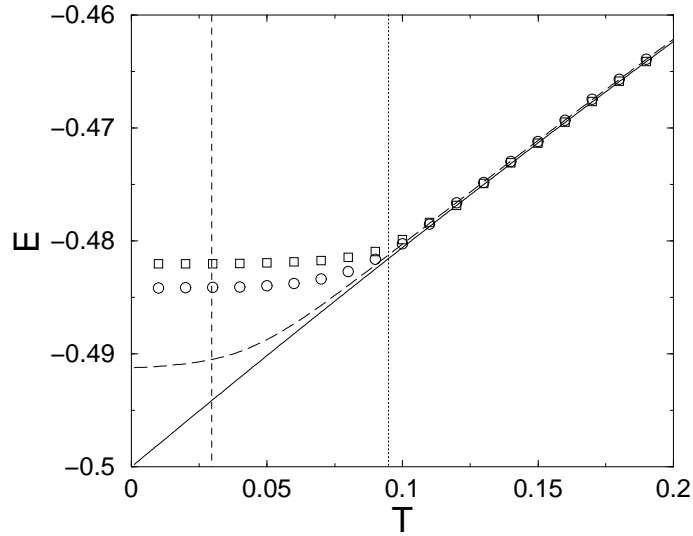


FIG. 3.2 – Énergies par spin pour le ROM avec $\alpha = 0.6$: simulations Monte Carlo pour des systèmes de taille $N = 200$ (carrés) et $N = 30$ (cercles), énumération exacte pour $N = 30$ (trait interrompu long), recuite (trait plein). Les valeurs calculées de T_D (trait vertical en pointillés) et T_K (trait vertical interrompu) sont également représentées.

riées jusqu'à $N = 200$. Nous avons mesuré dans ce type de simulations la décroissance de l'énergie au cours d'une procédure de refroidissement (voir figure (3.2-3.3-3.4)). Les simulations pour $N = 200$ spins permettent d'estimer la température T_D en dessous de laquelle le système se trouve hors d'équilibre par le point où la simulation se sépare de l'énergie recuite. Sur les figures, se trouvent également représentés les températures T_D et T_K obtenues dans l'approche 1RSB. Nous voyons que les simulations donnent une valeur de T_D en bon accord avec les prédictions analytiques.

Dans un deuxième type de simulations nous avons calculé directement la fonction de partition de systèmes de petites tailles. Nous avons ensuite pris la moyenne sur plusieurs échantillons et les propriétés statiques ont ainsi pu être obtenues directement. L'intérêt de cette méthode est qu'elle permet de mettre en évidence le caractère dynamique de la transition à T_D . Ainsi dans le cas du ROM à $\alpha = 0.6$ et $\alpha = 0.8$, même pour des systèmes de tailles aussi petites que $N = 30$, il est en pratique impossible d'équilibrer le système par des simulations Monte Carlo dans les temps accessibles numériquement (voir figures (3.2-3.3)).

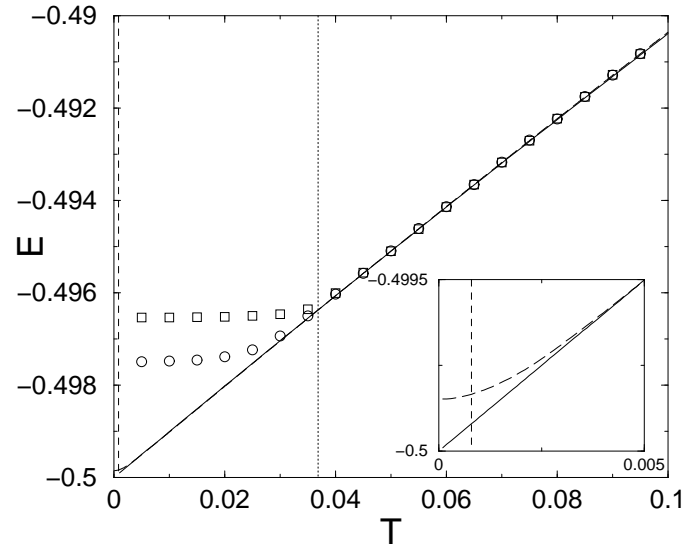


FIG. 3.3 – Énergies par spin pour le ROM avec $\alpha = 0.8$: simulations Monte Carlo pour des systèmes de taille $N = 200$ (carrés) et $N = 30$ (cercles), énumération exacte pour $N = 30$ (trait interrompu long), recuite (trait plein). Les valeurs calculées de T_D (trait vertical en pointillés) et T_K (trait vertical interrompu) sont également représentées. En insertion : comportement à basse température de l'énergie recuite et de l'énergie calculée par énumération exacte.

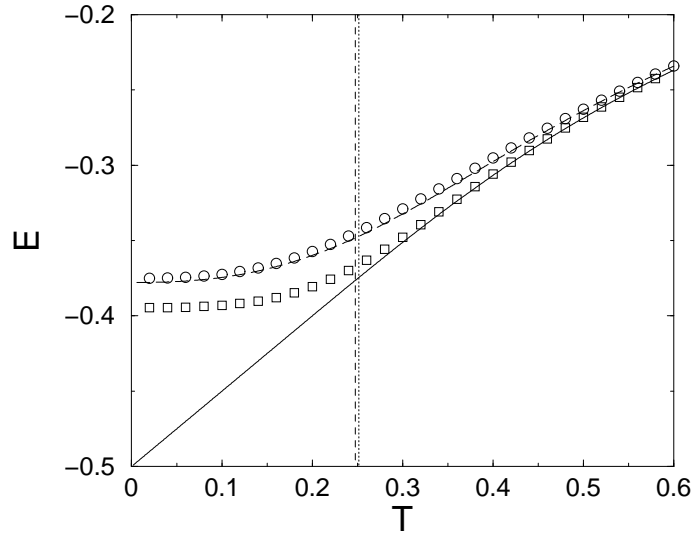


FIG. 3.4 – Énergies par spin pour le modèle rectangulaire : simulations Monte Carlo pour des systèmes de taille $N = 200$ (carrés) et $N = 30$ (cercles), énumération exacte pour $N = 30$ (trait interrompu long), recuite (trait plein). Les valeurs calculées de T_D (trait vertical en pointillés) et T_K (trait vertical interrompu) sont également représentées.

Chapitre 4

États métastables dans le ROM généralisé

The number of metastable states in the generalized random orthogonal model

R. Cherrier, D.S. Dean and A. Lefèvre
Journal of physics A, **36**, 3935 (2003).

We calculate the number of metastable states in the generalized random orthogonal model. The results obtained are verified by exact numerical enumeration for small systems sizes but taking into account finite size effects. These results are compared with those for Hopfield model in order to examine the effect of strict orthonormality of neural network patterns on the number of metastable states.

4.1 Introduction

Mean field or totally connected spin glass models are among the most widely studied models of complex systems, they are the starting point for understanding finite dimensional spin glasses and are also related to neural network models and complex optimization problems [1, 2, 3, 5]. Such systems exhibit an exponentially large number of pure states and dynamic glass like transitions. Below a certain dynamic transition temperature the dynamics becomes very slow and the systems stay out of equilibrium on numerical or experimental time scales. An important factor in the slow dynamics is the presence of metastable or blocked configurations. The enumeration of the number of metastable states has been addressed by various authors in p -spin Ising systems with Gaussian interaction matrices [164], neural network models [165, 166], random orthogonal models (ROMs)[167] and in periodic glass models which have no quenched disorder [168]. Recently the authors studied the statics of generalized random orthogonal models originally introduced in [28] and established general criteria determining

whether these models exhibit continuous spin glass like transitions or structural glass transitions preceded by a dynamical transition [126]. The first known examples of these sorts of phase transitions were seen in p -spin models for $p > 2$ [169]. However a number of two spin Ising models were later shown to have this structural glass transition [28, 126, 156, 145]. Here we shall extend the results of [167] for the ROM to a more general ROM which can be interpreted as a Hopfield model with strictly orthogonal patterns in order to explore the influence of pattern orthogonality on the number of metastable states. We also analyze anti-ferromagnetic Hopfield model as this class of ROMs can also be viewed as anti-ferromagnetic Hopfield models. The calculation for the standard ferromagnetic Hopfield model was carried out in [165, 166] and we also note that the anti-ferromagnetic Hopfield has a structure similar to the Hamiltonian arising in the analysis of the Nash equilibria in the minority game as studied in [145]. Our analytic results are backed up by exact enumeration simulations for small system sizes. Despite small system sizes we show that when finite size scaling is taken into account the agreement with the analytical results is excellent.

The Hamiltonian in a fully connected generalized ROM is

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} S_i S_j \quad (4.1)$$

where the S_i , $1 \leq i \leq N$ are Ising spins and the interaction matrix J is statistically invariant under the transformation $J \rightarrow \mathcal{O}^T J \mathcal{O}$ where $\mathcal{O} \in O(N)$ (the group of orthogonal transformations on \mathbb{R}^N). The matrix J can thus be written as

$$J = \mathcal{O}^T \Lambda \mathcal{O} \quad (4.2)$$

where Λ is a diagonal matrix with density of eigenvalues denoted by $\rho(\lambda)$. If the support of $\rho(\lambda)$ is bounded on the real axis then the thermodynamic limit is well defined. It was shown in [126] that the nature of the spin glass transition in such models depends on the behavior of the density of states $\rho(\lambda)$ in the neighborhood of λ_{\max} , the largest eigenvalue of Λ .

In this paper we shall concentrate on the model defined by

$$\rho(\lambda) = \alpha \delta(\lambda - 1) + (1 - \alpha) \delta(\lambda + 1) \quad (4.3)$$

The matrix J in this case may be written as

$$\begin{aligned} J_{ij} &= \sum_{\mu} \lambda_{\mu} \xi_i^{\mu} \xi_j^{\mu} \\ &= \sum_{\{\mu : \lambda_{\mu}=1\}} \xi_i^{\mu} \xi_j^{\mu} - \sum_{\{\mu : \lambda_{\mu}=-1\}} \xi_i^{\mu} \xi_j^{\mu} \end{aligned} \quad (4.4)$$

where ξ^{μ} is a random basis of orthonormal vectors on \mathbb{R}^N . One may also write J in the following two forms using the completeness of the ξ^{μ} S

$$J_{ij} = 2 \sum_{\{\mu : \lambda_{\mu}=1\}} \xi_i^{\mu} \xi_j^{\mu} - \delta_{ij} \quad (4.5)$$

$$= \delta_{ij} - 2 \sum_{\{\mu : \lambda_{\mu}=-1\}} \xi_i^{\mu} \xi_j^{\mu} \quad (4.6)$$

We recall that the Hopfield model with $p = \alpha N$ Gaussian patterns has an interaction matrix given by

$$J_{ij} = \sum_{\mu=1}^{\alpha N} \xi_i^\mu \xi_j^\mu \quad (4.7)$$

Here the variables ξ_i^μ are Gaussian with zero mean and variance $\overline{\xi_i^\mu \xi_j^{\mu'}} = \delta_{ij} \delta^{\mu\mu'} / N$. These patterns are only orthonormal in the statistical sense, that is $\sum_i \xi_i^\mu \xi_i^{\mu'} = \delta^{\mu\mu'}$. Up to a constant diagonal term, the ROM we study here is from Eq. (4.5) equivalent to a ferromagnetic Hopfield (FH) model with αN strictly orthonormal patterns, or from Eq. (4.6) equivalent to an anti-ferromagnetic Hopfield (AFH) model with $1 - \alpha$ patterns.

The number of metastable states gives useful information about the phase space of complex systems. The easiest metastable states to analyze are those which are single spin flip stable, that is to say a configuration where flipping a single spin increases (and possibly leaves constant) the energy of the system. Alternatively every spin is aligned with its local field. A metastable state thus defined is a blocked configuration of any single spin flip Monte-Carlo dynamics.

4.2 Average Number of Metastable States

In this section following we explain the calculation of the number of metastable states for generalized ROMs. By definition the average number of metastable states is given by

$$\overline{N_{MS}} = \overline{\text{Tr}_{S_i} \prod_i \theta\left(\sum_{j \neq i} J_{ij} S_i S_j\right)} \quad (4.8)$$

The term θ is the Heaviside function and is only nonzero if every spin S_i is aligned with its local field $h_i = \sum_{j \neq i} J_{ij} S_j$ *i.e.* when $h_i S_i > 0$. The average number of metastable states at average energy E per spin is given by

$$\overline{N_{MS}(E)} = \overline{\text{Tr}_{S_i} \left[\prod_i \theta\left(\sum_{j \neq i} J_{ij} S_i S_j\right) \delta\left(EN + \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} S_i S_j\right) \right]} \quad (4.9)$$

To proceed we make the gauge transformation $\mathcal{O}_{ij} \rightarrow \mathcal{O}_{ij} S_i S_j = \mathcal{O}'_{ij}$, it is easy to see that \mathcal{O}' is also in $O(N)$. One may therefore write

$$\overline{N_{MS}(E)} = 2^N \overline{\left[\prod_i \theta\left(\sum_{j \neq i} J'_{ij}\right) \delta\left(EN + \frac{1}{2} \sum_{ij} J'_{ij}\right) \right]} \quad (4.10)$$

where $J' = \mathcal{O}'^T \Lambda \mathcal{O}'$. Following the standard method [164] we use the identity

$$\theta(x) = \int_0^\infty dx \int_{-\infty}^\infty \frac{d\lambda}{2\pi} \exp(i\lambda x) \quad (4.11)$$

We thus obtain

$$\overline{N_{MS}} = 2^N \int \frac{d\mu}{2\pi} \frac{dx_i d\lambda_i}{2\pi} \overline{\exp(i \sum_{ij} J'_{ij} \lambda_i - i \sum_i J''_i \lambda_i) \exp(-i \sum_i \lambda_i x_i + iN\mu E + i\frac{\mu}{2} \sum_{ij} J'_{ij})} \quad (4.12)$$

To simplify the algebra we make the change of variables $\lambda_i \rightarrow \lambda_i - \frac{\mu}{2}$. Following [167, 170] we now consider the term

$$\Omega = \overline{\exp(i \sum_{ij} J_{ij} \lambda_i)} = \overline{\exp(i \frac{1}{2} \text{Tr} J (M - 2L))} \quad (4.13)$$

Where in vectorial notation $M = \lambda \mathbf{u}^T + \mathbf{u} \lambda^T$ with $\mathbf{u}_i = 1$, $\lambda_i = \lambda_i$ and $L_{ij} = (\lambda_i - \mu/2)\delta_{ij}$. We note here that in order to eliminate the diagonal term in Eq. (4.12) the matrix L has appeared, and this term must be properly accounted for to obtain the correct result. The averaging over the $O(N)$ disorder (the Haar measure) in this problem can be carried out by using the results of [159] for $U(N)$ integration and adapting them to the $O(N)$ case [28]. Recently a simple replica method was also used to derive these results [126]. The results [159, 28, 126] give for an arbitrary symmetric matrix M and $J = \mathcal{O}^T \Lambda \mathcal{O}$ that

$$\overline{\exp\left[\frac{1}{2} \text{Tr} M J\right]} = \exp\left[\frac{N}{2} \text{Tr} G\left(\frac{M}{N}\right) + \text{nonextensive terms}\right] \quad (4.14)$$

where the overline indicates the Haar average over \mathcal{O} . A compact formula for G is [126]

$$G(z) = \max_{\mu} \left\{ \mu z - \int d\lambda \frac{\rho(\lambda)}{\mu - \lambda} - \ln(z) - 1 \right\} \quad (4.15)$$

In the models of interest here $G(z)$ is given by [126]

$$\begin{aligned} G(z) &= \frac{1}{2} \left[(1 + 4z(m+z))^{\frac{1}{2}} + m \ln \left((1 + 4z(m+z))^{\frac{1}{2}} + 2z + m \right) \right. \\ &\quad \left. - \ln \left((1 + 4z(m+z))^{\frac{1}{2}} + 1 + 2mz \right) - m \ln(m+1) - 1 - \ln(2) \right] \\ &\quad \text{(ROM } m = 2\alpha - 1) \end{aligned} \quad (4.16)$$

$$G(z) = -\alpha \ln(1-z) \quad \text{(FH)} \quad (4.17)$$

$$G(z) = \alpha \ln(1+z) \quad \text{(AFH)} \quad (4.18)$$

Following the results of [28, 159, 126] one obtains

$$\Omega = \exp\left(\frac{N}{2} \text{Tr} G\left(i \frac{M - 2L}{N}\right)\right) \quad (4.19)$$

Given the form of the matrix M , the only non zero eigenvalues of M are in the vector subspace of \mathbb{R}^N spanned by λ and \mathbf{u} [167]. The two non zero eigenvalues are

$$\mu_{\pm} = \lambda \cdot \mathbf{u} \pm |\lambda| |\mathbf{u}| \quad (4.20)$$

We define the order parameters z and v by

$$z = \frac{1}{N} \sum_i \lambda_i \quad (4.21)$$

$$v = \frac{1}{N} \sum_i \lambda_i^2 \quad (4.22)$$

Hence the matrix $\tilde{M} = M/N$ has eigenvalues $z + \sqrt{v}$ and $z - \sqrt{v}$ which are of order 1 and the other $N - 2$ eigenvalues are zero. We now consider the evaluation of the term $\text{Tr}G(i\frac{M-2L}{N})$, Taylor expanding one has

$$\text{Tr}G(i\frac{M-2L}{N}) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{i^n}{n!} G^{(n)}(0) \text{Tr} \frac{(M-2L)^n}{N^n} \quad (4.23)$$

We note that for finite values of the λ_i that to leading order $\text{Tr}M^p = C(p)N^p$ and that $\text{Tr}L^p = D(p)N$. Also for any product $P(M, L)$ of the M and L containing p factors one has that for $p \geq 1$ $\text{Tr}P_p(M, L) < N^{p+\epsilon}$ when N is large for any small positive ϵ . The dominant terms of this form are when $P_p(M, L) = M^p$. To see this, consider a product $P_p(M, L)$ with at least one L occurring, we can thus write, exploiting the Cauchy-Schwartz inequality

$$\begin{aligned} \text{Tr}P_p(M, L) &= \text{Tr}LP_{p-1}(M, L) \\ &\leq (\text{Tr}L^2)^{\frac{1}{2}} (\text{Tr}P_{p-1}(M, L)^2)^{\frac{1}{2}} \\ &\leq \text{Const } N^{\frac{1}{2}} \times N^{p+\epsilon-1} = \text{Const } N^{p+\epsilon-\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (4.24)$$

Hence for $p \geq 2$ any product containing at least one L is such that $\text{Tr}P_p(M, L)/N^p \leq \text{Const } N^{\epsilon-\frac{1}{2}} \rightarrow 0$. The only term containing L which survives the thermodynamic limit is that in the linear term of the Taylor expansion (4.23). Putting all this together for large N yields

$$\Omega = \exp \left(N \left(\frac{1}{2} G(iz + i\sqrt{v}) + \frac{1}{2} G(iz - i\sqrt{v}) - i(z - \frac{\mu}{2}) G'(0) \right) \right) \quad (4.25)$$

It is easy to show that $G'(0) = \int d\lambda \lambda \rho(\lambda)$, and hence in the ROM $G'(0) = 2\alpha - 1$, which is zero when $\alpha = 1/2$ explaining why the diagonal term mentioned above was unimportant in the calculations of [167, 170]. It is easy to see heuristically the origin of this term, as it comes from the term $D = \sum_i J'_{ii} \lambda_i$ in Eq.(4.12), the results of the above calculation is to show that in the large N limit D can be written as $D \approx N(\frac{1}{N} \sum_i J'_{ii})(\sum_i \lambda_i) = \frac{1}{N} \text{Tr}(J)(\sum_i \lambda_i)$

Introducing a delta function representation for the order parameters, the x_i and λ_i and μ integrals may be done yielding

$$\overline{N_{MS}(E)} = \frac{N^{\frac{3}{2}}}{16\pi^2} \int dz dv ds dt \left(\frac{8\pi}{t} \right)^{\frac{1}{2}} \exp(NA[z, v, s, t, E]) \quad (4.26)$$

where

$$\begin{aligned}
 A[z, v, s, t, E] &= \frac{1}{2} (G(z + i\sqrt{v}) + G(z - i\sqrt{v})) - zG'(0) - sz + \frac{vt}{2} + B\left(\frac{s}{\sqrt{t}}\right) \\
 &+ \frac{2}{t} \left(E + \frac{s}{2} + \frac{tz}{2} + \frac{1}{2}G'(0) \right)^2
 \end{aligned} \tag{4.27}$$

where

$$\begin{aligned}
 B(u) &= \ln \left(\sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_{-u}^{\infty} dx \exp\left(-\frac{x^2}{2}\right) \right) \\
 &= \ln \left(1 + \operatorname{erf}\left(\frac{u}{\sqrt{2}}\right) \right)
 \end{aligned} \tag{4.28}$$

and anticipating a real action we have made the transformation $z \rightarrow -iz$ The average energy E^* of the metastable states is then given by

$$E^* = -\frac{s}{2} - \frac{tz}{2} - \frac{1}{2}G'(0) \tag{4.29}$$

at the saddle point of the reduced action

$$A[z, v, s, t] = \frac{1}{2} (G(z + i\sqrt{v}) + G(z - i\sqrt{v})) - zG'(0) - sz + \frac{vt}{2} + B\left(\frac{s}{\sqrt{t}}\right) \tag{4.30}$$

The total average number of metastable states is given by

$$\overline{N_{MS}} = N \int dE \overline{N_{MS}(E)} \tag{4.31}$$

which gives

$$\overline{N_{MS}} = \frac{N^2}{8\pi^2} \int dz dv ds dt \exp(N A[z, v, s, t]) \tag{4.32}$$

We have therefore to leading order

$$S^* = \frac{\ln(\overline{N_{MS}})}{N} = \operatorname{extr}_{z,v,s,t} A[z, v, s, t] - \frac{\ln(2)}{N} - \frac{1}{2} \frac{\ln(\det \mathcal{H})}{N} \tag{4.33}$$

where \mathcal{H} is the Hessian of A at the saddle point. The fact that the leading order correction is $O(1/N)$ means that S^* can be evaluated by exact enumeration for quite small system sizes when the above finite size scaling is taken into account.

The extremization of this action (with four order parameters) seems quite complicated and has a similar structure to the saddle point encountered in the calculation of the average number of metastable states in the periodic glass model studied in [168] the Hopfield model [166, 165] and the ROM at $\alpha = 1/2$ [167, 170]. The saddle point equations giving s and t are

$$s = \frac{1}{2}G'(z + i\sqrt{v}) + \frac{1}{2}G'(z - i\sqrt{v}) - G'(0) \tag{4.34}$$

$$t = -\frac{i}{2\sqrt{v}}(G'(z + i\sqrt{v}) - G'(z - i\sqrt{v})) \tag{4.35}$$

The remaining saddle point equations must be solved numerically. Given the definition of the order parameter v we look for solutions to the saddle point equations with positive v . We shall see that the solutions we find with this prescription agree perfectly with the results of exact enumeration of small systems where we can calculate both S^* the entropy of metastable states and E^* the average energy of these states.

The calculated values of $S^*(\alpha)$ for the ROM and ferromagnetic Hopfield models along with $S^*(1 - \alpha)$ for the anti-ferromagnetic Hopfield model are shown in Fig. (4.1). As the ROM can be regarded as an anti-ferromagnetic Hopfield model with $1 - \alpha$ orthonormal patterns or a ferromagnetic Hopfield model with α orthonormal patterns, this comparison is natural. In the limit $\alpha \rightarrow 1$ we see in Fig. (4.1) that $S_{\text{ROM}}^*(\alpha) \rightarrow S_{\text{AFH}}^*(1 - \alpha)$ and that in these two cases $S^* \rightarrow \ln(2)$. However $S_{\text{FH}}^* \approx 0.131486$. Hence, for the ROM, as $\alpha \rightarrow 1$ there is a small fraction $(1 - \alpha)$ of repulsive patterns to be avoided to minimize the energy and the fact that they are strictly orthonormal or statistically orthonormal does not change the behavior of S^* drastically with respect to the AFH. This result can be seen analytically as follows. Writing $\alpha' = 1 - \alpha$, then near $\alpha = 1$, for the ROM

$$G(z) = z - \alpha' \ln(1 + 2z) + O(\alpha'^2) \quad (4.36)$$

In the metastable state calculations here the term linear in z of $G(z)$ disappears from the calculation. The remaining term is just (up to a rescaling of the energy that will not affect the number of metastable states) the term one has for the AFH with α' patterns. Hence the convergence of $S^*(\alpha)$ for the ROM with $S^*(1 - \alpha)$ for the AFH near $\alpha = 1$. One may further show that in these two cases as $\alpha \rightarrow 1$ one has

$$S^*(\alpha) \approx \ln(2) - \frac{\alpha'}{2} \left[\ln \left(\frac{2}{e\alpha'} \ln \left(\frac{1}{\alpha'} \right) \right) + \frac{1}{\ln \left(\frac{1}{\alpha'} \right)} \right] \quad (4.37)$$

This asymptotic formula agrees well with the numerically calculated value up to $\alpha = 0.1$.

In the limit $\alpha \rightarrow 0$ we also see that $S_{\text{ROM}}^*(0^+) = 0$ and $S_{\text{FH}}^*(0^+) = 0$ but $S_{\text{AFH}}^*(1) \approx 0.306983$. However S_{ROM}^* and S_{FH}^* remain different as $\alpha \rightarrow 0$. Hence when the attractive patterns are strictly orthonormal then there are more metastable states than if the patterns are only statistically orthonormal. In the FH model in the limit $\alpha \rightarrow 0$ it was shown [165] that $S^*(\alpha) \approx \frac{1}{\alpha} [\ln(2/\pi\alpha) - 1]$. In the same limit in the ROM the asymptotic behavior is rather singular and we have not yet found the corresponding asymptotic behavior.

To summarize have the inequality $S_{\text{FH}}^*(\alpha) \leq S_{\text{ROM}}^*(\alpha) \leq S_{\text{AFH}}^*(1 - \alpha)$. Hence in the case of ferromagnetic Hopfield models strict pattern orthonormality increases the number of metastable states but in the anti-ferromagnetic Hopfield model it decreases the number of metastable states. Let us note here that at a fixed pattern number the ROM and AFH have more metastable states than the FH. This is in accordance with the observation that the ROM and AFH have a structural glass transition whereas the FH has a continuous spin glass transition.

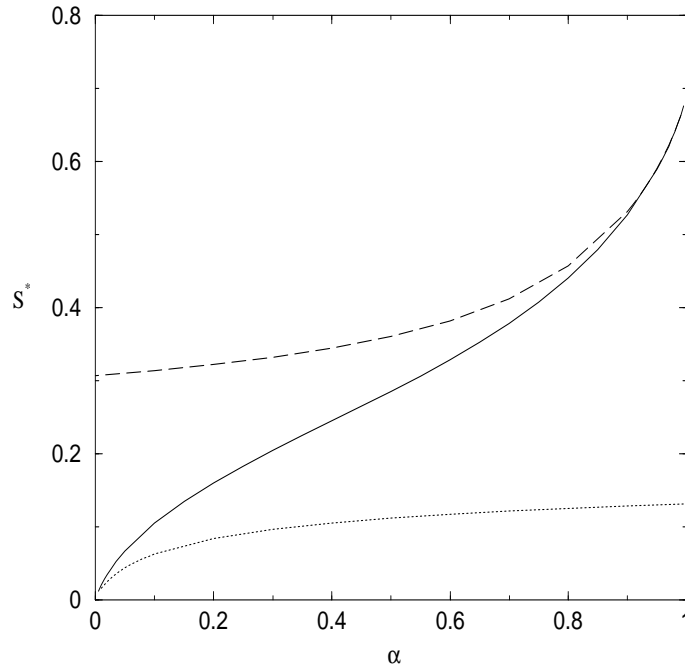


FIG. 4.1 – The entropy of metastable states per spin for (i) ROM (full line) (ii) FH with $p = \alpha N$ patterns (dotted line) and (iii) AFH with $p = (1 - \alpha)N$ patterns (dashed line)

4.3 Numerical Simulations

To verify our results we have carried out exact numerical enumeration of N_{MS} on small systems of size between 10 and 30 spins. Using the finite size scaling predicted by Eq. (4.33) we find excellent agreement between the calculations presented here even for the relatively small system sizes examined.

Measured in the simulations were $\overline{N_{MS}}$, $\overline{\ln(N_{MS})}$ and E^* the average value of the energy per spin of the metastable states. The numerical results confirm to high precision that $\ln(\overline{N_{MS}}) = \overline{\ln(N_{MS})}$, thus confirming that the total entropy on metastable states is self averaging and justifying our annealed calculation. Averaging was carried out over up to 2^{35-N} samples for the systems size of size N , with N between 10 and 30. Both the annealed total entropy of metastable states $NS^* = \ln(\overline{N_{MS}})$ and the quenched total entropy $NS_q^* \overline{\ln(N_{MS})}$ were plotted as function of N and were found to be very close to straight lines for systems of size greater than 10. The value of S^* was then determined by a linear fit. The average energy per spin over all metastable states and samples, corresponding to the annealed calculations carried out here,

$$E^* = \frac{\int dE E \overline{N_{MS}(E)}}{\int dE \overline{N_{MS}(E)}} \quad (4.38)$$

was calculated from the simulations of the systems of size 20 (to have good statistics).

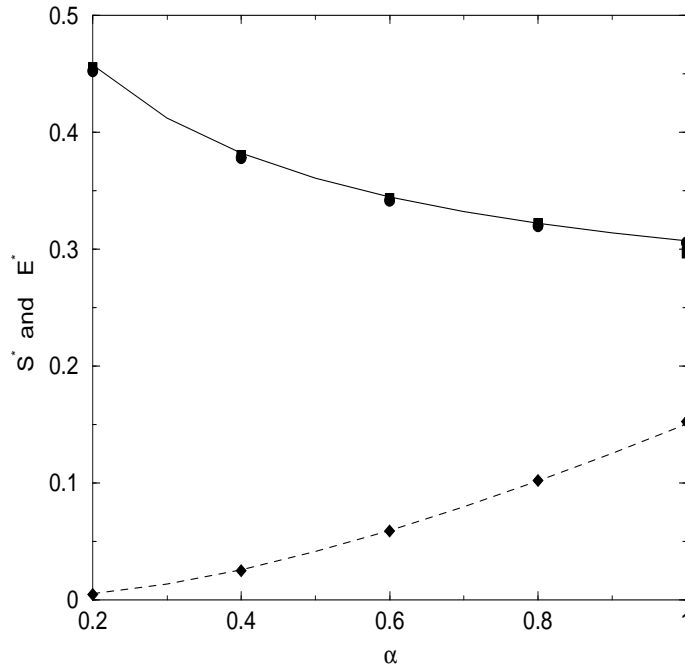


FIG. 4.2 – The annealed (S^*) (circles) and quenched (S_q^*) (squares) entropy of metastable states for the anti-ferromagnetic Hopfield model measured from the simulations along with the calculated value (solid line). Also shown is the average values of the energy per spin of the metastable states measured by the simulations (diamonds) along with the calculated value E^* .

As an additional check the quenched average energy per spin of the metastable states

$$E_q^* = \frac{\int dE E N_{MS}(E)}{\int dE N_{MS}(E)} \quad (4.39)$$

was also calculated. We note that if annealed approximation is exact then we should find $E^* = E_q^*$.

The results for S^* estimated from the annealed average $\ln(\overline{N_{MS}})$ and the quenched average $\overline{\ln(N_{MS})}$ in the AFH are shown in Fig. (4.2) against the calculated value. We see again that the agreement is excellent. The difference between the annealed and quenched averages are very small showing the validity of the annealed approximation. Note that by Jensen's inequality the the annealed average should be greater than the quenched one. Similarly the numerically estimated values for E^* and E_q^* are within the error bars of the simulation and also in excellent agreement with the calculated value of E^* .

For the ROM, in each system of size N , $N\alpha$ eigenvectors were chosen to have eigenvalue 1 and the remaining to have eigenvalue -1 . The extrapolated values of S^* and S_q^* are shown in Fig.(4.3) along with the energy E_q^* obtained from samples of size $N = 20$. We see that again that agreement with the analytical calculations is excellent and that the extrapolated values of S^* and S_q^* coincide.

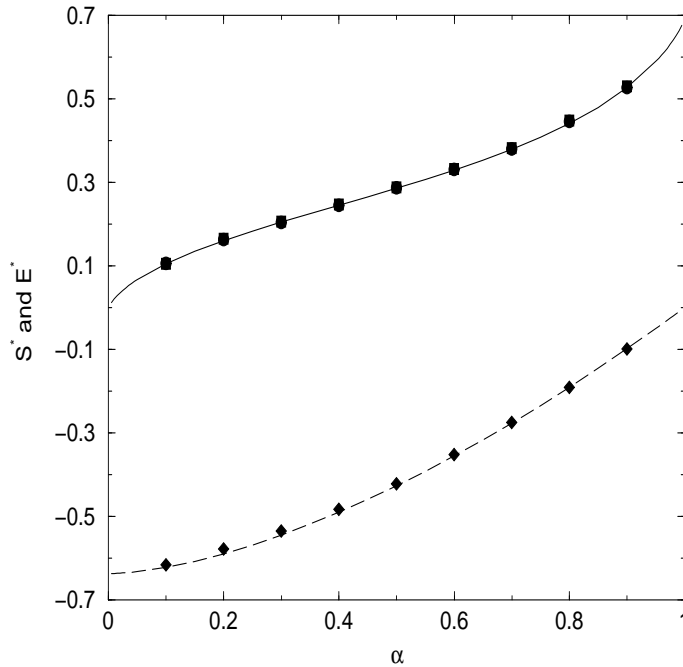


FIG. 4.3 – As in Fig.(4.2), but for the generalized ROM. For the average energy, the errors were computed and are always less than the size of the symbols.

Via the exact numerical enumeration were also computed the annealed $NS^*(E) = \overline{\ln(N_{MS}(E))}$ and quenched $NS_q^*(E) = \overline{\ln(N_{MS}(E))}$ entropy of the metastable states of energy E . Numerically, we computed

$$\overline{N_{MS}(E_i)} = \frac{1}{\#samples} \sum_{i=1}^{\#samples} \frac{N_{MS}(E_i, E_i + \Delta E)}{\Delta E} \quad (4.40)$$

and

$$\overline{\ln(N_{MS}(E_i))} = \frac{1}{\#samples} \sum_{i=1}^{\#samples} \ln \left(\frac{N_{MS}(E_i, E_i + \Delta E)}{\Delta E} \right) \quad (4.41)$$

where $\Delta E = .01$ is the chosen bin size of the discrete energy values E_i . To avoid divergences when taking the logarithm, we set $\ln(N_{MS}(E)) = 0$ when $N_{MS}(E)$ was zero in a given sample. This procedure should be unimportant in the thermodynamic limit as it concerns a nonextensive number of metastable states. The results for the ROM with $\alpha = 1/2$ are shown in Fig.(4.4) for an averaging over 32 samples of size 30. We see clearly, for a substantial region around the most probable energy, the annealed and quenched entropies coincide *i.e.* $S^*(E) = S_q^*(E)$. For values of the entropy smaller than 0.3, the two curves depart from each other, with S_q^* always smaller than S^* as it should be. However, the small number of metastable states considered for these energies and size makes it impossible to draw any conclusion about the thermodynamic limit. In particular one would expect that the two entropies should collapse for all energies above some energy threshold E_0 above E^* . This not the case for our data indicating

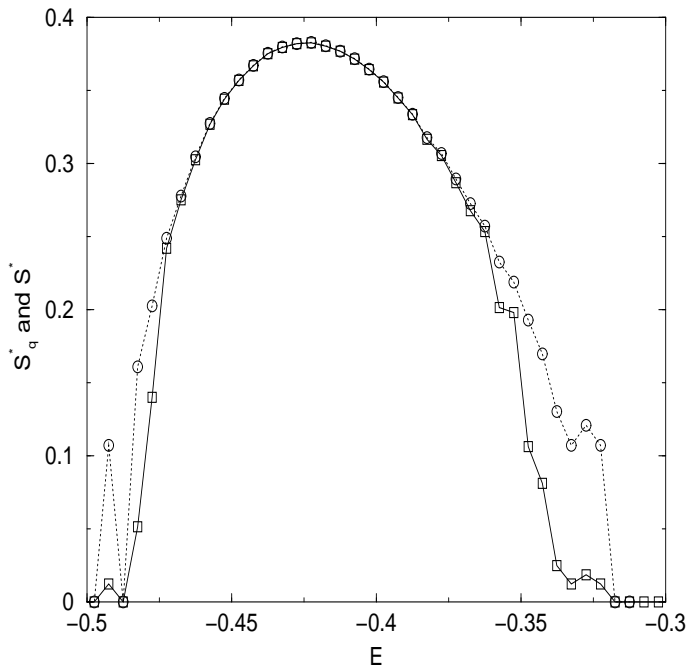


FIG. 4.4 – The annealed ($S^*(E)$) (circles, solid line) and quenched ($S_q^*(E)$) (squares, dotted line) entropy of metastable states of energy E per spin for the ROM.

strong finite size effects at the edges of the energy spectrum of the metastable states, as one would expect.

4.4 Conclusions

We have shown that in the class on ROMs considered here that there is always an exponentially large number of metastable states which increases as a function of α . The ROM can be viewed as a ferromagnetic Hopfield model with α strictly orthonormal patterns or an anti-ferromagnetic Hopfield model with $1-\alpha$ strictly orthonormal patterns. Comparison with the corresponding Hopfield models shows that the orthonormality of the patterns increases the number of metastable states in the ferromagnetic case but decreases this number in the anti-ferromagnetic case. If one considers a ferromagnetic Hopfield model with all patterns parallel then there are clearly only two metastable states (all spins aligned or anti-aligned with this pattern). In the anti-ferromagnetic Hopfield model if all the patterns are parallel then there are more metastable states as it is easier to be orthogonal to a single pattern than several. This reasoning in these extreme cases is compatible with the results found here.

Finally the numerical simulations carried out here, though for small system sizes show remarkable agreement with the analytic calculations carried out here. This is extremely important as the structure of the saddle point equations is so complicated that

one needs some confirmation that one has found the good saddle point. Furthermore it suggests that rather than doing Monte Carlo simulations for systems exhibiting a dynamical transition, where even small size systems will stay out of equilibrium, it may be more useful to carry out exact enumeration on these small system sizes to calculate thermodynamic quantities.

Acknowledgment : During this work we have benefited from many interesting discussions with A.J. Bray and S.N. Majumdar.

Chapitre 5

Modèle de spins pour la sélection dynamique de la phase vitreuse

5.1 Introduction

Lorsqu'ils sont refroidit suffisamment rapidement, presque tous les liquides atteignent dynamiquement un état vitreux caractérisé par l'absence d'ordre cristallin à longue portée et un arrangement aléatoire des particules qui le constituent. Pourtant, thermodynamiquement, l'état fondamental est bien défini et correspond à un arrangement régulier et périodique des constituants élémentaires. Nous proposons dans ce travail un modèle de spins très simple dans lequel nous étudions la sélection dynamique de la phase vitreuse ou d'une phase cristalline.

Dans les colloïdes, l'état atteint par la dynamique, vitreux ou cristallin dépend de manière cruciale des conditions initiales et de l'histoire de l'échantillon . Ainsi, une suspension colloïdale de sphères de poly-méthyl-méthacrylate (PMMA) centrifugée pendant quelques heures conserve la mémoire de sa préparation initiale et cristallise ensuite beaucoup moins que la même suspension non centrifugée [177, 178]. Nous étudions dans notre modèle simpliste l'influence des conditions initiales (tailles caractéristiques des domaines cristallins déjà formés avant la trempe, proportion de ces domaines, polarisation initiale de la phase cristalline) sur la sélection de la phase vitreuse.

5.2 Le modèle

5.2.1 Mapping du problème sur un modèle de type Blume-Emery-Griffiths généralisé

Considérons un ensemble de particules, on peut avoir l'image d'une suspension colloïdale de sphères dures en tête (voir figure 5.1(a)), susceptible de former un cristal

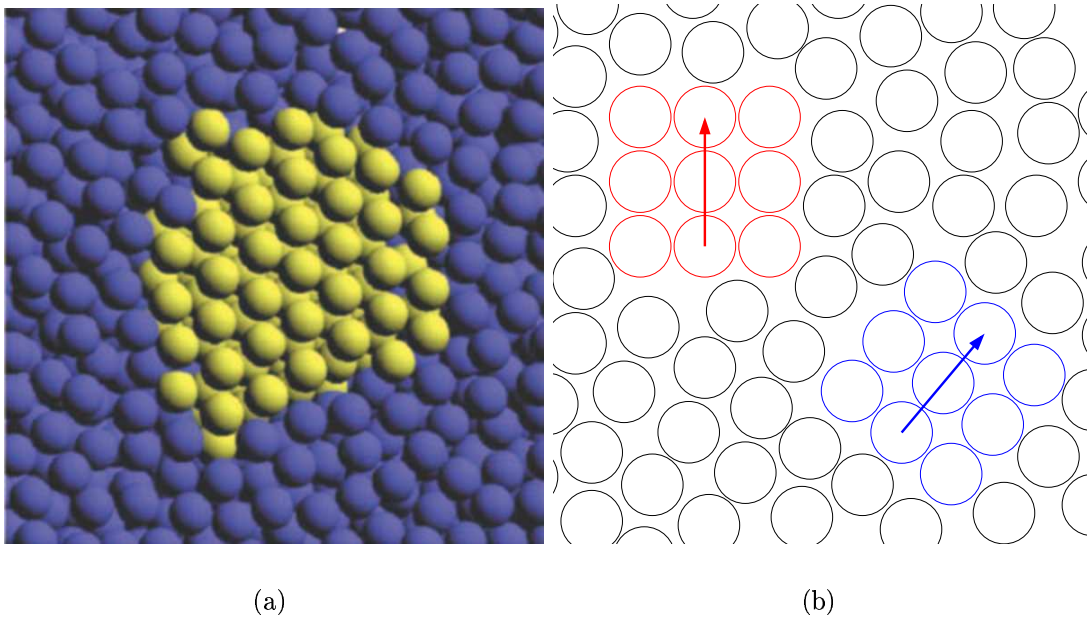


FIG. 5.1 – Configurations d’un ensemble de sphères dures. (a) Configuration mixte liquide-solide résultant d’une simulation de colloïdes de sphères dures en 3 dimensions par AUER et FRENKEL [176]. Un îlot de solide cristallin hexagonal compact (en jaune) au milieu d’une phase liquide (en bleue). La densité $\rho = 0.5207$ place la simulation dans la région du diagramme des phases où liquide et solide cristallin coexistent. Dans le cas des sphères dures, il n’y a pas de fonction énergie dans le système et l’état obtenu résulte d’une maximisation de l’entropie (à ρ fixé). (b) Deux îlots cristallins cubiques orientés différemment dans une phase mixte liquide-solide en dimension 2. Les flèches schématisent le mapping sur un modèle de spins.

ou une phase vitreuse. Par endroit, il existe des “îlots” cristallins présentant un ordre, entourés par des régions désordonnées. Supposons qu’on ne considère la possibilité que d’un seul type de phase cristalline (par exemple sur la figure 5.1(b) on a considéré des phases cristallines cubiques). La spécification de l’arrangement des atomes dans un îlot particulier nécessite tout de même de connaître la direction particulière du réseau. Ainsi, pour un cristal en N dimensions, l’ensemble des phases cristallines forme un groupe homéomorphe à $H = SO(N)/G$, où G est le groupe de symétrie du réseau particulier considéré. Par exemple, pour un réseau cubique, G est le groupe engendré par les rotations d’angle $\frac{\pi}{2}$ autour de chacun des axes de coordonnées. Ainsi, deux îlots cristallins correspondant à deux éléments h_1 et h_2 distincts de H constitueront deux phases cristallines incompatibles, dans le sens où si deux tels îlots arrivent en contact, il va se former un défaut cristallin à l’interface. En pratique, le groupe H précédent ne suffit pas encore complètement à spécifier une phase : en effet, même si $h_1 = h_2$, il reste encore la possibilité qu’un défaut cristallin apparaisse si les réseaux sont décalés, on note I le groupe associé à ce degré de translation continu. Dans le cas d’un réseau cubique de dimension N , $I = (\mathbb{R}/a\mathbb{Z})^N$, où a est le pas du réseau. Ainsi, l’ensemble des phases cristallines est donnée par l’action du groupe $H \times I$ sur une phase particulière.

Le modèle proposé, cousin de celui introduit par BLUME, EMERY, GRIFFITHS et CAPEL pour décrire la transition λ dans les mélange d' ^3He - ^4He [171], consiste à représenter

- (i) une phase cristalline de dimension N par un ‘soft’-spin de Heisenberg ϕ à valeur dans la sphère de dimension $N - 1$, S_{N-1} , qui s’interprète comme une moyenne locale au niveau mésoscopique de la direction disons du “premier” axe de coordonnées,
- (ii) la phase amorphe par $\phi = \mathbf{0}$,
- (iii) les interactions entre les différentes phases par un terme de type tension superficielle en $(\nabla\phi)^2 \equiv \sum_{\alpha} (\nabla\phi_{\alpha})^2$.

Chacune des hypothèses précédentes représente une simplification par rapport au modèle de départ. Ainsi, (i) simplifie le groupe départ en négligeant purement et simplement les effets associés à I et en simplifiant H en $SO(N)$. Cette dernière approximation conserve néanmoins la structure locale du groupe de départ. Les approximations suivantes sont encore plus drastiques. (ii) réduit la phase amorphe à sa plus simple expression : ainsi, ce modèle constitue une vision de la phase amorphe vue par rapport au solide cristallin et non pas par rapport au liquide comme cela peut être le cas : en particulier, il n’est pas encore bien clair si $\phi = \mathbf{0}$ représente une phase solide amorphe ou une phase liquide ou si cette distinction n’a pas beaucoup de sens. (iii) suppose que les interactions prennent une forme particulièrement simple. En particulier, notre modèle prévoit que lorsque deux grains cristallins 1 et 2 orientés différemment entrent en contact, ils distordent continuellement leurs réseaux respectifs pour interpoler entre ϕ_1 et ϕ_2 . Ceci ne se produit pas en général dans la croissance cristalline dans les métaux où les grains restent bien définis avec une interface nette. Néanmoins, cette image semble beaucoup mieux adaptée pour décrire ce qui peut se passer, par exemple, dans un système colloïdal de sphères dures où les phases cristallines formées sont beaucoup plus “molles” puisque issues uniquement d’une maximisation entropique et non de contraintes de liaisons “fortes”.

5.2.2 Dynamique de Langevin à température nulle

Nous étudions l’évolution du champ $\phi(\mathbf{x}, t)$ à valeur dans \mathbb{R}^N , défini sur un espace de dimension D . Le champ le plus simple ayant les propriétés attendues (i)-(iii) possède le Hamiltonien :

$$\mathcal{H}[\phi] = \int d^Dx \left[\frac{1}{2} (\nabla\phi)^2 + \mathcal{V}(\phi) \right] \quad (5.1)$$

$$\mathcal{V}(\phi) \equiv NV \left(\|\phi\|/\sqrt{N} \right) \equiv N\tilde{V} \left(\phi^2/N \right) \quad (5.2)$$

$$V(x) = \frac{1}{2}x^2(1-x^2)^2 \quad (5.3)$$

Il est à noter que le choix de $V(x)$ est complètement arbitraire. Le seul point important est qu’il soit symétrique, possède 3 minima quadratiques en $x = -1, 0$ et 1 de même

énergie. En particulier, le fait que V' s'annule pour $x^2 = \frac{1}{3}$ influence les résultats quantitatifs obtenus pour les bassins d'attraction mais ne change en rien l'interprétation des résultats. D'ailleurs ce point est exactement similaire à ce qui se passe avec les modèles ϕ^4 qui décrivent classiquement la transition ferromagnétique : le choix particulier de V change la forme de l'interface et la dynamique aux temps courts mais pas les résultats importants comme les lois d'échelle. Cette remarque est à la base de l'approche systématique de BRAY et HUMAYUN [179] de la mise en ordre de phase ferromagnétique. La dynamique adéquate est naturellement celle qui s'applique aux systèmes dans lesquels le paramètre d'ordre est non conservé. Dans le cadre de notre étude à température nulle elle est donnée par l'équation de Ginzburg-Landau dépendant du temps (TDGL) :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi}{\partial t} &= -\frac{\delta \mathcal{H}[\phi]}{\delta \phi} \\ &= \Delta \phi(\mathbf{x}, t) - 2\phi \tilde{V}'\left(\frac{\phi^2}{N}\right) \end{aligned} \quad (5.4)$$

Comme souhaité, le système ainsi défini possède donc deux types d'états fondamentaux qui sont les états stationnaires de la dynamique à $T = 0$. Les états 'cristallins' tels que $\frac{\phi}{\sqrt{N}}(\mathbf{x}, t) = \phi_0 \forall \mathbf{x}$ de module 1. Ces états sont reliés entre eux par une symétrie $O(N)$. L'état 'amorphe' pour lequel le champ est identiquement nul.

Enfin, la description du système est complétée en spécifiant le type de conditions initiales auxquelles nous restreignons notre étude. Les composantes du champ ϕ , ϕ_α seront initialement

- (a) des variables aléatoires indépendantes identiquement distribuées,
- (b) de moyenne nulle, sauf la première composante ϕ_1 qui pourra être translatée pour simuler une polarisation initiale suivant une direction (une aimantation dans le langage magnétique). On notera alors

$$\langle \phi_\alpha(\mathbf{x}, 0) \rangle = \delta_{\alpha 1} M_0 = \delta_{\alpha 1} m_0 \sqrt{N} \quad (5.5)$$

- (c) auto-corrélées avec une fonction de corrélation connexe

$$\begin{aligned} C_{\alpha\beta}^c(\mathbf{x}, 0) &\equiv \langle \phi_\alpha(\mathbf{x}, 0) \phi_\beta(\mathbf{0}, 0) \rangle - \langle \phi_\alpha \rangle \langle \phi_\beta \rangle \\ &= \delta_{\alpha\beta} \Delta_0^c(x) \end{aligned} \quad (5.6)$$

Ce choix de conditions initiales englobe entre autre le cas où le champ ϕ est initialement gaussien, c'est-à-dire :

$$P(\phi_\alpha, t = 0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_{c_0}^2}} \exp\left(-\frac{(\phi_\alpha - \langle \phi_\alpha \rangle_0)^2}{2\sigma_{c_0}^2}\right) \quad (5.7)$$

$$\Delta_0^c(x) = \sigma_{c_0}^2 \exp\left(-\frac{\mathbf{x}^2}{2l_0^2}\right) \quad (5.8)$$

Un tel état initial est celui que l'on obtient en trempant le système depuis une phase haute température dans laquelle la densité d'énergie libre au point \mathbf{x} est quadratique : $F[\phi(\mathbf{x})] = r_0 (\phi(\mathbf{x}) - \mathbf{M}_0)^2$.

5.2.3 Plan de l'étude

Le cas le plus physiquement fondé consiste à considérer la compétition entre la mise en ordre de phase d'un cristal de dimension N , en présence de phase amorphe, dans un espace physique de dimension identique $D = N$. Et parmi les cas précédents, on peut encore afficher une préférence pour le cas $N = D = 3$ qui correspond au cas expérimentalement le plus courant. Néanmoins, dans un soucis d'obtenir des résultats analytiques et de développer un scénario simple pour expliquer le destin ultime (à température nulle) du système étudié, nous commençons par étudier la limite où $N \rightarrow \infty$ et D fixé. Il est important de constater que, dans ce cas, le modèle ϕ^4 correspondant à notre modèle ne possède pas de défauts topologiques. Néanmoins cette étude permet de mettre en évidence un mécanisme qui favorise dynamiquement la phase amorphe. Le comportement dynamique est ensuite étudié numériquement, en dimension $D = 2$, pour différentes valeurs N fini. Un point intéressant qui apparaît à ce stade de l'étude est la non-monotonie, dans certains cas, du paramètre d'ordre qui mesure le degré de "cristallinité" du système.

Ensuite, nous étudions les bassins d'attraction respectifs de la phase amorphe et cristalline en considérant des conditions initiales gaussiennes décrites par les équations (5.7)-(5.8) à la fois dans l'approximation de grand N et numériquement pour N fini. Enfin, les résultats obtenus nous permettent de spéculer sur l'effet d'une contrainte uniaxiale (comme le champ de pesanteur terrestre par exemple) sur la cristallisation.

5.3 Étude analytique à la limite où N est infini.

5.3.1 Cas général

Approximation $O(N)$

Une manière d'avoir une idée du comportement de ce type de systèmes est de commencer par étudier une limite exactement soluble : quand le nombre de composantes du paramètre d'ordre tend vers l'infini [180]. Dans cette limite, on peut écrire

$$\left\{ \frac{\phi^2(\mathbf{x}, t)}{N} \equiv \frac{1}{N} \sum_{\alpha=1}^N \phi_{\alpha}^2(\mathbf{x}, t) \right\} \longrightarrow \sigma_c^2(t) + m^2(t) \equiv \sigma^2(t) \quad \forall \mathbf{x} \quad (5.9)$$

où $\sigma_c^2(t) = [\langle \phi_{\alpha}^2 \rangle - \langle \phi_{\alpha} \rangle^2](t) \forall \alpha$ est la variance d'une composante quelconque du champ au temps t après la trempe. Ceci permet de découpler les N équations aux dérivées partielles obtenues à partir de (5.4). Physiquement, les différentes composantes du champ ϕ évoluent indépendamment les unes des autres quand $N \rightarrow \infty$. L'équation d'évolution se réduit alors, pour chaque composante α du champ à

$$\frac{\partial \phi_{\alpha}}{\partial t}(\mathbf{x}, t) = \Delta \phi_{\alpha}(\mathbf{x}, t) - 2\phi_{\alpha}(\mathbf{x}, t) \tilde{V}'(\sigma^2(t)) \quad (5.10)$$

équation que l'on peut facilement résoudre dans l'espace de Fourier

$$\begin{cases} \hat{\phi}_\alpha(k, t) = \hat{\phi}_\alpha(k, 0)e^{-k^2t-2f(t)} \\ \frac{df}{dt}(t) = \tilde{V}'(\sigma^2(t)) \end{cases} \quad (5.11)$$

En prenant ensuite la moyenne d'ensemble sur les conditions initiales (5.5)-(5.6), et en repassant dans l'espace réel on obtient (voire Annexe 1, section 5.7)

$$m(t) \equiv \frac{1}{\sqrt{N}} \langle \phi_1(\mathbf{x}, t) \rangle = m_0 e^{-2f(t)} \quad (5.12)$$

$$\sigma(t) \equiv \sqrt{\frac{1}{N} \langle \phi^2(\mathbf{x}, t) \rangle} = \sqrt{\Gamma(t) e^{-4f(t)}} \quad (5.13)$$

où

$$\Gamma(t) \equiv \int \frac{d^d k}{(2\pi)^d} \hat{\Delta}_0(k) e^{-2k^2 t} \quad (5.14)$$

$$\Delta_0(x) \equiv \frac{1}{N} \langle \phi(\mathbf{x}, 0) \phi(\mathbf{0}, 0) \rangle = \Delta_0^c(x) + m_0^2 \quad (5.15)$$

Il est intéressant de remarquer qu'à cause de (5.9) la distribution du champ ϕ ne dépend que de $m(t)$ et $\sigma(t)$ (voire Annexe 2, section 5.8 pour plus de détails).

Potentiel effectif

Cependant, pour gagner une meilleure compréhension de l'évolution du système il peut être intéressant de regarder non pas l'expression de $m(t)$ et $\sigma(t)$ mais les équations différentielles qu'ils vérifient. Il est ainsi facile de montrer que

$$\frac{d\sigma}{dt} = - \left[2\tilde{V}'(\sigma^2(t)) - \frac{1}{2\Gamma} \frac{d\Gamma}{dt} \right] \sigma \quad (5.16)$$

que l'on peut réécrire en faisant apparaître un potentiel effectif $V_{eff}(t)$ dans lequel "descend" $\sigma(t)$. On obtient alors

$$\frac{d\sigma}{dt} = - \frac{\partial V_{eff}}{\partial \sigma}(\sigma, t) \quad (5.17)$$

où

$$V_{eff}(\sigma, t) \equiv V(\sigma) + \frac{1}{2} \mu(t) \sigma^2 \quad (5.18)$$

et

$$\mu(t) = - \frac{1}{2\Gamma} \frac{d\Gamma}{dt} \quad (5.19)$$

Le terme $\mu(t)$ peut s'interpréter comme la moyenne de k^2 avec la mesure $\hat{\Delta}_0(k)e^{-2k^2t}$ dépendant du temps. Aux temps longs, cette mesure se concentre autour de $k = 0$ donc $\mu(t) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} 0$ et ainsi seule la partie continue $\Delta(\hat{\mathbf{0}})$ intervient pour le comportement asymptotique.

$\sigma(t)$ évolue dans un potentiel effectif dépendant explicitement du temps et de la fonction de corrélation initiale du système. Cette dépendance explicite en temps, qui se manifeste par la présence du terme quadratique en σ , favorise dynamiquement la phase 0. Cependant quand $t \rightarrow \infty$, ce terme disparaît et on retrouve nos deux types d'états fondamentaux $\sigma = 0$ (phase 0) et $\sigma = 1$ (phase I).

5.3.2 Conditions initiales gaussiennes

Pour mieux comprendre l'étude précédente, il est utile de regarder un cas pour lequel le terme $\mu(t)$ peut être obtenu exactement : le cas où le champ ϕ est initialement gaussien, comme décrit en (5.7)-(5.8)¹ On a alors

$$\hat{\Delta}_0^c(k) = \sigma_{c0}^2 (2\pi l_0^2)^{\frac{d}{2}} \exp\left(-\frac{k^2 l_0^2}{2}\right) \quad (5.20)$$

$$\Gamma^c(x, t) = \sigma_{c0}^2 \left(\frac{l_0^2}{l_0^2 + 4t}\right)^{\frac{d}{2}} \exp\left(-\frac{x^2}{2(l_0^2 + 4t)}\right) \quad (5.21)$$

et on voit immédiatement que le temps n'intervient plus que par l'intermédiaire de la longueur de corrélation à l'instant t , $l(t) \equiv \sqrt{l_0^2 + 4t}$ qui croît comme $t^{\frac{1}{2}}$ aux temps longs. Et la dynamique (avec N grand) implique que le champ reste gaussien tout au long de son évolution.

Conditions initiales symétriques : $m_0 = 0$

Considérons tout d'abord le cas où il n'y a pas initialement de brisure explicite de la symétrie $O(N)$.

$$\Delta_0(x) = \Delta_0^c(x) \quad (5.22)$$

¹Ces conditions décrivent un champ "doublement gaussien", si on peut dire. En chaque point de l'espace, $\phi(x)$ est une variable aléatoire gaussienne (vectorielle). Et les corrélations spatiales sont également gaussiennes. L'intérêt du premier point réside dans le fait que si en un point x de l'espace chaque composante $\phi_\alpha(x)$ est distribuée avec la même densité de probabilité gaussienne (le vecteur ϕ est une variable aléatoire gaussienne : une propriété sympathique des lois gaussiennes) alors, à la limite $N \rightarrow \infty$, le champ $\phi(x)$ obtenu est distribué uniformément à la surface de la sphère S_{N-1} . La réciproque étant vraie : les composantes d'un champ distribué uniformément à la surface de la sphère S_{N-1} possèdent une distribution qui tend vers une distribution gaussienne à la limite où $N \rightarrow \infty$.

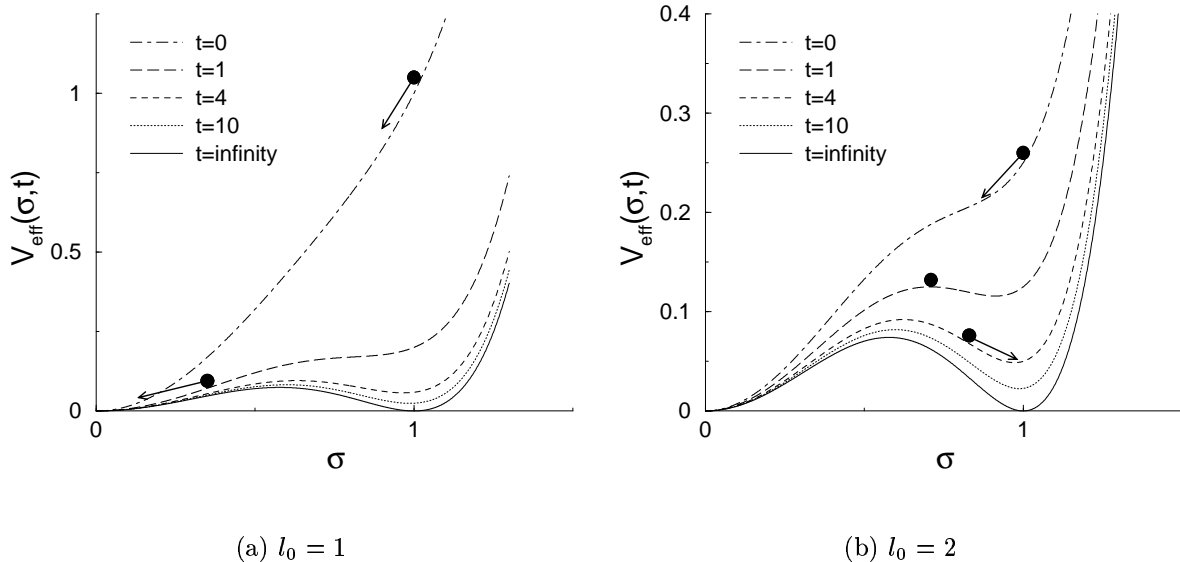


FIG. 5.2 – Dynamique du point représentatif du système soumis au potentiel effectif dépendant du temps en l'absence d'aimantation initiale ($\sigma_{c0} = 1$, $m_0 = 0$ et $d = 2$). Lorsque la longueur de corrélation initiale est faible (a), les forts gradients du champ ϕ déstabilisent la phase I et le système évolue vers la phase 0. Dans le second cas (b), le système évolue perpétuellement hors d'équilibre en développant une phase I inhomogène préservant la symétrie $O(N)$: la longueur de corrélation augmentant régulièrement au cours du temps comme $t^{\frac{1}{2}}$.

On peut expliciter

$$\mu(t) = \frac{d}{l^2(t)} \quad (5.23)$$

et asymptotiquement

$$\mu(t) \sim \frac{d}{4t} \propto t^{-1} \quad (5.24)$$

Cette équation, associée à (5.17), montre en particulier explicitement que σ ne dépend du temps que par l'intermédiaire de $l(t)$.

Cependant, $\mu(0) = d/l_0^2$ et si la longueur de corrélation initiale l_0 est faible, la phase 0 sera fortement favorisée par la dynamique au début de l'évolution du système. Il est à noter que pour le comportement asymptotique de $\mu(t)$ seul importe le comportement de $\hat{\Delta}(k)$ au voisinage de $k = 0$, ainsi les résultats asymptotiques que nous allons exposer seront valable pour une plus large gamme que des conditions initiales gaussiennes.

La figure 5.2 montre l'évolution du potentiel effectif et du point représentatif du système $\sigma(t)$ pour un système bidimensionnel selon que la longueur de corrélation initiale est suffisamment grande pour que la phase I inhomogène soit stable ou non.

Cas où $\sigma(t) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} 0$ Asymptotiquement, l'équation d'évolution se simplifie en

$$\frac{d\sigma}{dt} \sim (1 - \mu(t))\sigma \quad (5.25)$$

et on obtient

$$\sigma(t) \sim \sigma_0 \left(\frac{l_0}{l(t)} \right)^{\frac{d}{2}} e^{-t} \propto t^{-\frac{d}{4}} e^{-t} \quad (5.26)$$

le système évolue exponentiellement vite vers l'équilibre avec un pré-facteur en loi de puissance qui ne dépend que de la dimension de l'espace. Cependant, le temps caractéristique τ dans l'exponentielle (ici égal à 1) n'est lui pas universel mais vaut $\tau = [V''(0)]^{-1}$.

cas où $\sigma(t) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} 1$ L'équation d'évolution devient aux temps longs

$$\frac{d(1 - \sigma)}{dt} \sim -4(1 - \sigma) + \mu(t) \quad (5.27)$$

En supposant que $\frac{d(1 - \sigma)}{dt} \underset{t \rightarrow \infty}{\ll} 1 - \sigma$ on obtient

$$1 - \sigma(t) \sim \frac{\mu(t)}{4} \propto t^{-1} \quad (5.28)$$

L'évolution vers l'état $\sigma = 1$ est ainsi beaucoup plus lente et se fait avec une loi de puissance indépendante de la dimension de l'espace.

Conditions initiales dissymétriques : $m_0 \neq 0$

On considère maintenant le cas où les conditions initiales brisent explicitement la symétrie $O(N)$, c'est-à-dire qu'initialement il existe une direction d'aimantation (une direction privilégiée pour la phase cristalline). Par convention, cette direction a été choisie colinéaire au premier axe de coordonnées. On aura alors

$$\Delta_0(x) = \Delta_0^c(x) + m_0^2 \quad (5.29)$$

On obtient

$$\mu(t) = \frac{d}{l^2(t)} \left[1 + \frac{m_0^2}{\sigma_{c0}^2} \left[\frac{l(t)}{l_0} \right]^d \right]^{-1} \quad (5.30)$$

qui donne asymptotiquement

$$\mu(t) \sim \frac{\sigma_{c0}^2}{m_0^2} \frac{d}{l^2(t)} \left[\frac{l_0^2}{l^2(t)} \right]^{\frac{d}{2}} \propto t^{-\frac{d}{2}-1} \quad (5.31)$$

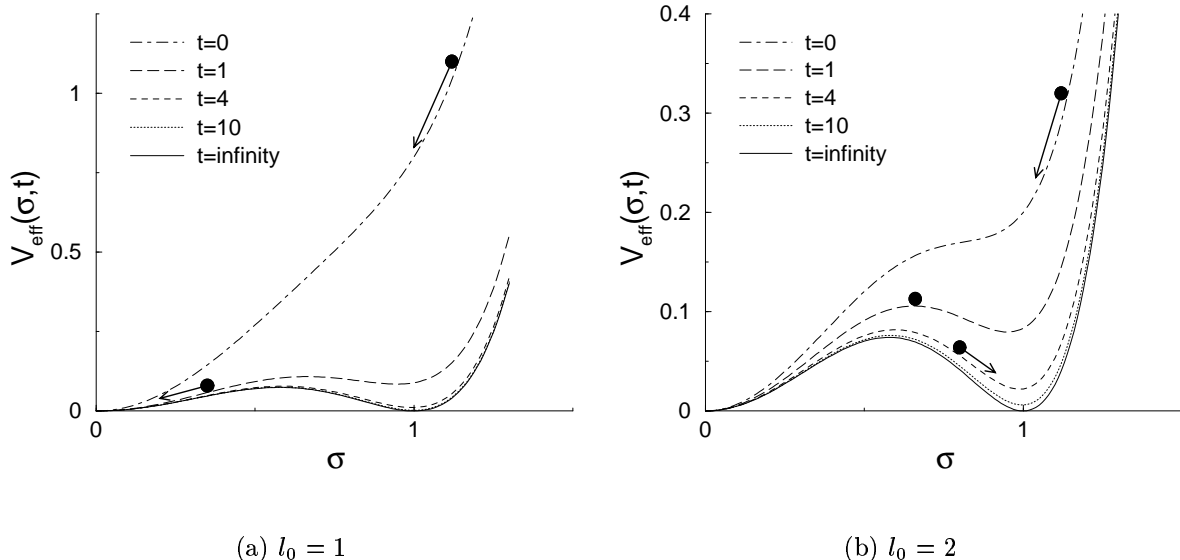


FIG. 5.3 – Dynamique du point représentatif du système soumis au potentiel effectif dépendant du temps en présence d’une aimantation initiale du champ ϕ ($\sigma_{c0} = 1$, $m_0 = 0.5$ et $d = 2$). Lorsque la longueur de corrélation initiale est faible (a), les forts gradients du champ sont suffisants pour conduire à la phase 0 malgré l’aimantation initiale. Dans le second cas (b), le système relaxe vers une phase de type I aimantée dans la direction du premier axe de coordonnée. Une différence qualitative essentielle avec le cas isotrope est que le potentiel effectif relaxe plus vite vers sa valeur d’équilibre lorsqu’on brise la symétrie $O(N)$.

qui décroît plus vite que lorsque $m_0 = 0$. En revanche initialement,

$$\mu(0) \sim \frac{d}{l_0^2} \frac{\sigma_{c0}^2}{\sigma_{c0}^2 + m_0^2} \quad (5.32)$$

et la phase 0 est donc d’autant plus favorisée que la longueur de corrélation initiale, l_0 , est courte (comportement identique au cas $m_0 = 0$) et que l’aimantation initiale, m_0 , est faible (il est en effet logique que tous les paramètres étant identiques par ailleurs, l’obtention d’une phase de type I soit d’autant plus favorisée que l’aimantation initiale est importante).

La figure 5.3 représente l’évolution du potentiel effectif et de $\sigma(t)$, dans le cas où l’aimantation initiale est non nulle, pour deux valeurs de la longueur de corrélation initiale.

cas où $\sigma(t) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} 0$ L’équation d’évolution asymptotique de $\sigma(t)$ est donnée par (5.25) qui s’intègre en

$$\ln \left(\frac{\sigma(t)}{\sigma_0} \right) = - \left(t + \int_0^t \mu(s) ds \right) \quad (5.33)$$

on obtient donc finalement

$$\sigma(t) \sim \sigma_0 e^{-A} e^{-t} \propto e^{-t} \quad (5.34)$$

où

$$A \equiv \int_0^\infty \mu(t) dt = A \left(d, l_0, \frac{m_0}{\sigma_{c0}} \right) \quad (5.35)$$

cas où $\sigma(t) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} 1$ Asymptotiquement, l'équation d'évolution de $\sigma(t)$ est donnée par (5.27). Et le même calcul que dans le cas $m_0 = 0$ conduit à

$$1 - \sigma(t) \sim \frac{\mu(t)}{4} \propto t^{-\frac{d}{2}-1} \quad (5.36)$$

Comme le terme $\mu(t)$ du potentiel effectif décroît plus vite quand $m_0 \neq 0$ la relaxation vers l'état d'équilibre se fait

- (i) plus lentement quand le système évolue vers un état $\sigma = 0$, puisque le terme quadratique augmente la pente du potentiel au voisinage de 0,
- (ii) plus rapidement quand le système évolue vers un état $\sigma = 1$, puisque l'annulation du terme quadratique permet au potentiel effectif de ressembler plus vite à sa partie statique. En particulier, son minimum local $\sigma^*(t)$ dont l'expression est donnée plus bas, et au voisinage duquel $\sigma(t)$ se situe aux temps longs, se rapproche plus vite de sa valeur statique $\sigma^*(\infty) = 1$.

5.3.3 Les différents scenari

Évolution du potentiel effectif

Lorsque $\mu(t) > \frac{1}{3}$, le potentiel effectif ne possède qu'un seul minimum correspondant à la phase 0 et la phase I est donc instable du fait des trop grandes tensions qui existent entre les différents états fondamentaux reliés par la symétrie $O(N)$ qui la constitue. En revanche, lorsque $\mu(t) < \frac{1}{3}$, deux bassins d'attraction *dynamiques* existent de part et d'autre du maximum local, $\sigma_c(t)$, de $V_{eff}(t)$ qui sont la phase 0 pour $\sigma(t) < \sigma_c(t)$ et la phase I pour $\sigma(t) > \sigma_c(t)$ où

$$\sigma_c(t) \equiv \sqrt{\left(2 - \sqrt{1 - 3\mu(t)}\right)} / 3 \quad (5.37)$$

et

$$\sigma^*(t) \equiv \sqrt{\left(2 + \sqrt{1 - 3\mu(t)}\right)} / 3 \quad (5.38)$$

est le minimum local de $V_{eff}(\sigma, t)$ correspondant à la phase I .

Au cours de l'évolution du système, la longueur de corrélation $l(t)$ croît et $\mu(t)$ décroît,

impliquant également la décroissance monotone de $\sigma_c(t)$ vers sa valeur asymptotique $\sqrt{2/3}$ correspondant au maximum du potentiel nu V^2 . Ainsi, si il arrive que $\sigma(t) > \sigma_c(t)$, c'est la phase I qui sera sélectionnée par la dynamique. Lorsque $\mu(0) > 1/3$, il existe un instant t_c , pour lequel $\mu(t_c) = 1/3$, qui marque l'apparition d'une phase I métastable.

Scenari pour l'évolution de $\sigma(t)$

- (i) Relaxation vers la phase 0 'sans surprise', si $\sigma(0) < 1/3$. Valable quelle que soit la valeur de $mu(0)$ où alternativement de la longueur de corrélation initiale l_0 . Physiquement, le système commence son évolution dans la phase amorphe et il n'existe aucune région suffisamment ordonnée pour démarrer une cristallisation.
- (ii) Relaxation vers la phase 0 'due aux tensions dans la phase cristalline', si $\sigma(0) > 1/3$ mais que $\mu(0)$ est suffisamment grand pour déstabiliser la phase I .
- (iii) Relaxation vers la phase I 'sans surprise' si $\mu(0) < 1/3$ et $\sigma(0) > \sigma_c(0)$. La phase I est initialement formée et localement stable. Dans la dynamique considérée à température nulle, c'est elle qui est sélectionnée par la dynamique.
- (iv) Relaxation vers la phase I 'contre la montre' (1) si $\mu(0) > 1/3$ et que $\sigma(t_c) > \sigma_c(t_c)$. Initialement la phase I n'est pas localement stable et le système se dirige vers la phase 0. Cependant, tout en faisant ca, il s'ordonne, et $\mu(t)$ décroît jusqu'à ce qu'apparaisse une phase I métastable à t_c dans laquelle se trouve le système lorsque cela se produit.
- (v) Relaxation vers la phase I 'contre la montre' (2) si $\mu(0) > 1/3$, $\sigma(t_c) < \sigma_c(t_c)$ mais que $\sigma_c(t)$ arrive à rattraper $\sigma(t)$ et que finalement il existe un temps t'_c au delà duquel $\sigma(t) > \sigma_c(t)$. Comme dans le scénario précédent, le système se dirige vers la phase 0 à cause des tensions dans la phase I qui la déstabilise mais en faisant ca il s'ordonne et fini par être rattrapé par le bassin d'attraction dynamique de plus en plus grand de la phase I . Sauf que le timing est plus serré que dans le scénario (iv).

Les scenari (iv), (v) et éventuellement (iii) -si $\sigma(0) > \sigma^*(0)$ - présentent un comportement non-monotone pour $\sigma(t)$. Alors que les scenari (iii) et (iv) sont déjà présents dans le modèle ϕ^4 pour décrire la transition ferromagnétique, le scénario (v) est une particularité de ce modèle avec une phase 0.

5.4 Étude numérique pour N fini

L'image de la dynamique du système quand $N = \infty$ est celle d'un point situé en $\sigma(t)$ descendant suivant le gradient d'un potentiel effectif $V_{eff}(\sigma, t)$. Dans le cas le plus

²Toutes les valeurs numériques données ici pour μ , σ_c et σ^* dépendent de la forme particulière du potentiel V choisi.

général où $m_0 \neq 0$, $V_{eff}(\cdot, t)$ ne dépend que de m_0 et $l(t)$ hormis les paramètres du modèle. Donc la donnée de $m_0, \sigma(t), l(t)$ ou de manière équivalente de $m(t), \sigma(t), l(t)$ suffit à déterminer complètement l'état macroscopique du système à l'instant t . On va voir dans quelle mesure cette image reste valable quand le nombre de composantes du champ est fini. Toute cette étude numérique est réalisée en dimension $d = 2$ avec conditions aux limites périodiques. Initialement le système est préparé dans un état aussi proche que possible de celui défini par (5.7,5.8). C'est à dire que la distribution du champ est gaussienne et que les corrélations sont aussi gaussiennes que le permettent les conditions aux limites périodiques (Voir l'annexe 3, page 111).

5.4.1 Distribution du champ $\phi(\mathbf{x}, t)$

Cas N grand

Quand le nombre, N , de composantes du champ ϕ tend vers l'infini, la distribution initiale $\mathcal{P}_{\phi(\mathbf{x},0)}(\varphi)$ ³ devient de plus en plus piquée au voisinage de la sphère $S^{N-1}(\mathbf{0}, \sigma_0)$ (voire Annexe 5.8 page 109). Dans le cas général où $m_0 \neq 0$, la distribution $\mathcal{P}_{\phi(\mathbf{x},t)}(\varphi)$ à l'instant t ne dépend donc que de $m(t), \sigma(t)$ (où de manière équivalente $\sigma_c(t)$).

Cette image reste encore valable lorsque N est suffisamment grand comme le montre la figure 5.4. Sur cette figure le module au carré du champ est divisé par le nombre de composantes de manière à obtenir une distribution convergente à la limite $N \rightarrow \infty$.

Cas N "petit"

Dans le cas où la distribution initiale du champ est trop large, comme cela arrive naturellement avec les conditions initiales choisies ici lorsque N est petit, le système va avoir tendance à former dans un premier temps des domaines de phase 0 et des domaines de phase I . En effet la largeur de la distribution initiale

$$\left[\left\langle \left(\frac{\phi^2}{N} \right)^2 \right\rangle_c \right]^{\frac{1}{2}} \equiv \left[\left\langle \left(\frac{\phi^2}{N} \right)^2 \right\rangle - \left\langle \frac{\phi^2}{N} \right\rangle^2 \right]^{\frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{2}{N}} \left\langle \frac{\phi^2}{N} \right\rangle (t=0) \quad (5.39)$$

est comparable à sa moyenne pour N petit (voire Annexe 5.8 page 109).

Cela se traduit par l'évolution de $\mathcal{P}_{\phi^2/N}(\omega)$ vers une distribution bimodale avec un pic proche de 0 et un pic proche de 1 (cf figure 5.5). Dans ce cas il est alors évident que le comportement du système ne peut plus être décrit par la limite $N = \infty$ qui implique que le module carré du champ est spatialement homogène.

³probabilité de trouver une valeur ϕ du champ au point \mathbf{x} à l'instant initial

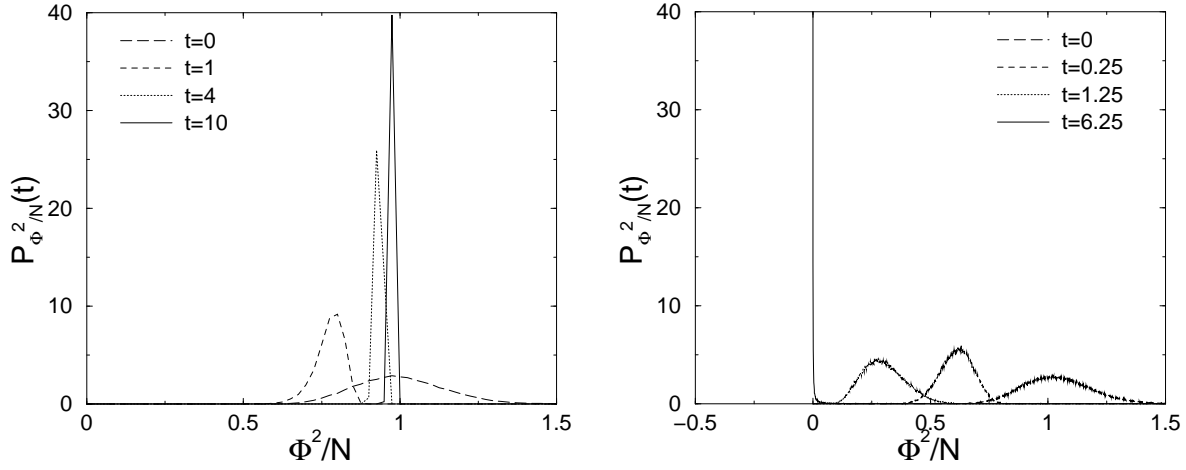
(a) $m_0 = 0$, $\sigma_{c0} = 1.0$ et $l_0 = 2.0$ (b) $m_0 = 0.2$, $\sigma_{c0} = 1.0$ et $l_0 = 1.0$

FIG. 5.4 – évolution de la distribution du module carré du champ ϕ à $N = 100$ composantes en dimension 2. Avec les paramètres initiaux choisis, la distribution évolue vers un pic de Dirac centré en $\sigma^2(t)$. Il devient alors possible de décrire la dynamique du système aux temps longs par le mouvement d'un point représentatif situé en $\sigma(t)$ comme cela a été fait dans le cas $N = \infty$.

5.4.2 Inhomogénéité du gradient de $\phi(\mathbf{x}, t)$. Défauts topologiques.

Une autre modification intervient au niveau de la partie explicitement dépendant du temps du potentiel effectif. En effet, en prenant le produit scalaire avec ϕ de l'équation d'évolution (5.4) on obtient

$$\frac{\partial \phi^2/N}{\partial t} = \left(\Delta \frac{\phi^2}{N} \right) (\mathbf{x}, t) - 2 \frac{1}{N} \sum_{\alpha=1}^N (\nabla \phi_\alpha)^2 - 2 \frac{\phi^2}{N} \tilde{V}' \left(\phi^2/N \right) \quad (5.40)$$

Dans la limite $N \rightarrow \infty$, non seulement $\phi^2/N(\mathbf{x}, t) = \sigma^2(t) \quad \forall \mathbf{x}$, mais également $(\nabla \phi)^2/N = \langle (\nabla \phi_\alpha)^2 \rangle$ et l'équation précédente conduit, avec des conditions aux limites périodiques, à

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = - \frac{\langle (\nabla \phi_\alpha)^2 \rangle}{\sigma^2} \sigma - \frac{\partial V}{\partial \sigma} \quad (5.41)$$

qui permet d'identifier

$$\mu(t) \equiv - \frac{1}{2\Gamma} \frac{d\Gamma}{dt} = \frac{\langle (\nabla \phi_\alpha)^2 \rangle}{\sigma^2} \quad (5.42)$$

Cependant, si $N < \infty$, $(\nabla \phi)^2/N$ ne s'identifie pas à sa valeur moyenne. En particulier quand $N \leq d$, les fortes valeurs se concentrent au voisinage des défauts topologiques.

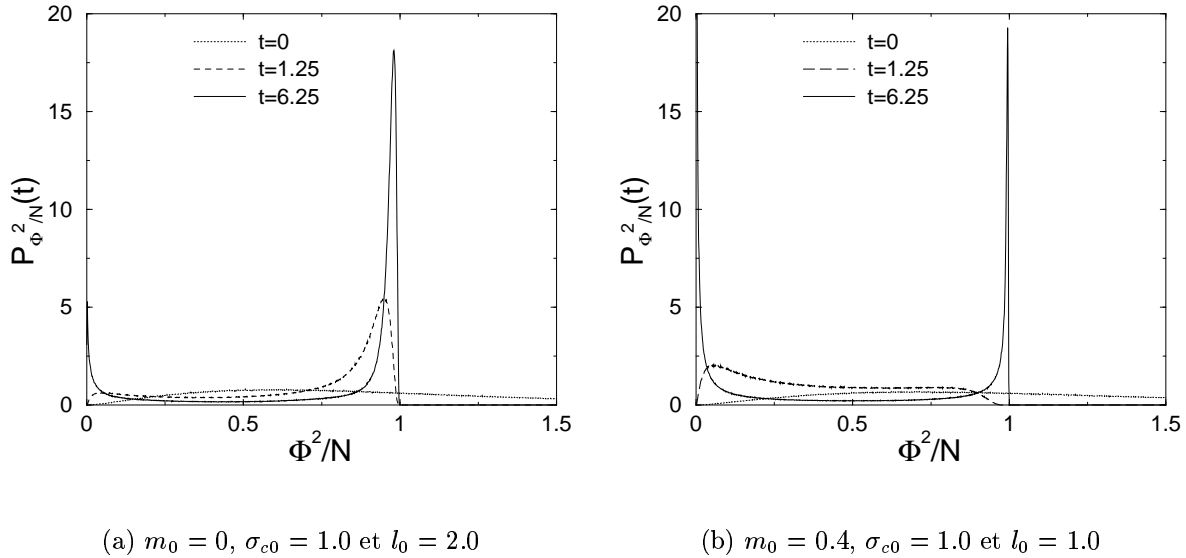
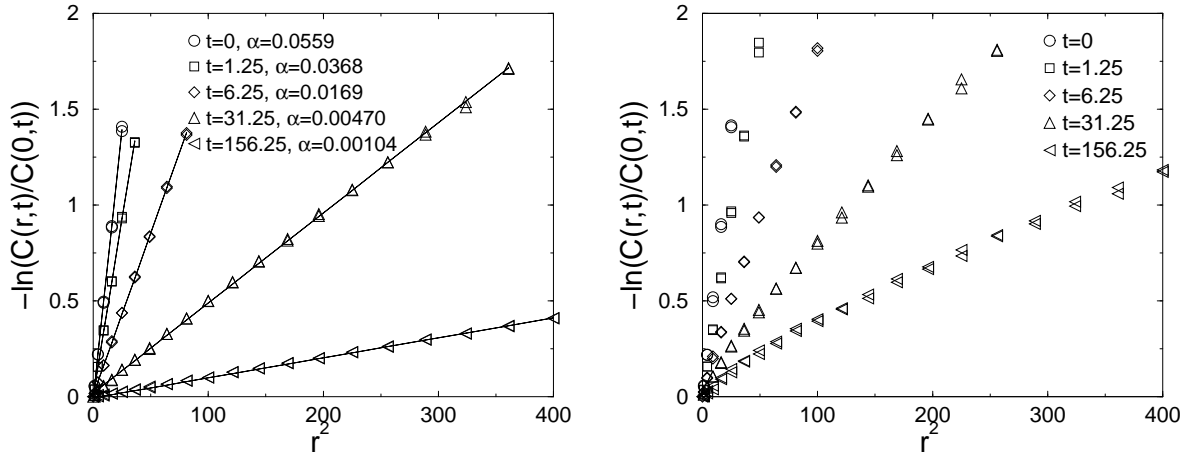


FIG. 5.5 – évolution de la distribution du module carré du champ ϕ à $N = 5$ composantes en dimension 2. Avec les paramètres initiaux choisis, la distribution devient dans un premier temps bimodale alors que le système forme des domaines de phase 0 et de phase I bien définis. L'évolution ultérieure vers l'une ou l'autre phase dépend de la proportion de chaque phase à la fin de cette première étape ainsi que de la taille caractéristique des domaines. En effet, de même que dans le cas $N = \infty$, la stabilité d'un domaine de phase I par rapport à un domaine de phase 0 est d'autant plus faible que la longueur de corrélation est courte. Ainsi dans le cas (a) le système est aux temps perpétuellement hors d'équilibre dans un mélange symétrique de phase I alors que dans le cas (b) il évolue vers la phase 0.

Ainsi, si on considère une phase I inhomogène, la présence de forts gradients va favoriser la nucléation de la phase 0 et déstabiliser la phase inhomogène métastable.

5.4.3 Fonctions de corrélations

La forme des fonctions de corrélation spatiales est fortement affectée par la présence ou non de défauts topologiques dans le système. Lorsque le système ne possède pas de défauts topologiques (pour $N > D + 1$, c'est-à-dire ici pour $N > 3$) les fonctions de corrélations spatiales restent dans une très bonne approximation gaussiennes tout au long de l'évolution du système; en revanche, lorsqu'il existe des défauts topologiques, elles s'écartent progressivement de la forme gaussienne initiale pour ressembler aux temps longs à une fonction intermédiaire entre une gaussienne et une exponentielle (Voir figure 5.6).



(a) $N = 5$, $l_0 = 3.0$, réseau de 2000x2000 points

(b) $N = 2$, $l_0 = 5.0$, réseau de 3000x3000 points

FIG. 5.6 – *Fonctions de corrélations spatiales en dimension 2* ($m_0 = 0$, $\sigma_{c0} = 1.0$). (a) *Pour un champ à $N = 5$ composantes, les fonctions de corrélations restent gaussiennes tout au long de l'évolution du système, avec une longueur de corrélation $l(t) = (2\alpha(t))^{-\frac{1}{2}}$, où $\alpha(t)$ est la pente de la droite à l'instant t .* (b) *Au contraire, pour un champ à $N = 2$ composantes, les fonctions de corrélation deviennent assez rapidement non gaussiennes, comme le montre la disposition incurvée des points aux temps les plus longs. Dans les deux cas l_0 a été choisie de sorte que la phase I soit sélectionnée par la dynamique.*

5.4.4 Différents scenari

Les différents scenari décrits dans la section 5.3.3 sont également présent dans les systèmes pour lesquels N est fini. Avec la nuance néanmoins qu'il est difficile de séparer entre les deux causes de non-monotonie de $\sigma(t)$ exposée dans le cas où N est large. La figure 5.7 représente deux scenari distincts obtenus pour un champ à $N = 5$ composantes en faisant varier la longueur de corrélation initiale.

5.5 Diagramme de phase dynamique

On s'intéresse maintenant à la question de savoir vers quel état d'équilibre va relaxer un système initialement préparé dans un état défini par (5.5)-(5.6) auquel on fait subir une trempe à température nulle au temps $t = 0$.

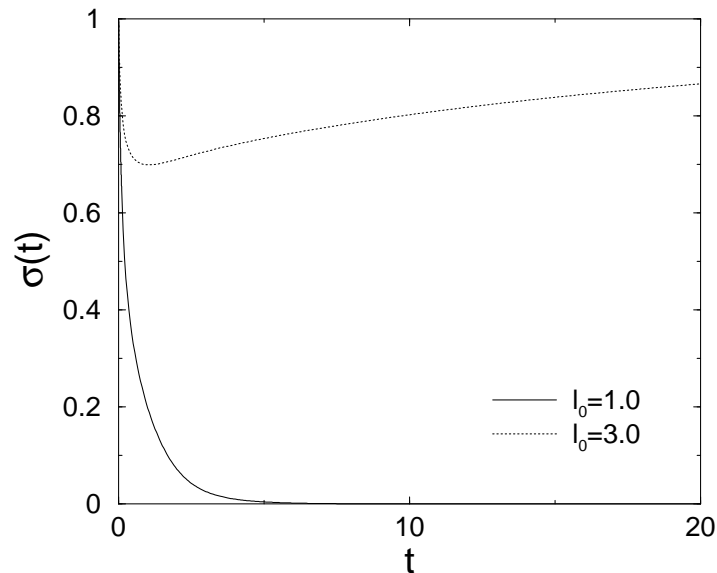


FIG. 5.7 – Évolution du paramètre d'ordre $\sigma(t)$ obtenue numériquement pour un champ à $N = 5$ composantes dans le cas où $m_0 = 0$ et $\sigma_0 = 0$. Lorsque la longueur de corrélation initiale est courte, $l_0 = 1$, la phase 0 est sélectionnée (trait continu). En revanche, lorsque $l_0 = 3$ est plus grande, la phase I est obtenue (trait interrompu). Ce dernier cas met en évidence le comportement non-monotone de $\sigma(t)$.

5.5.1 Cas $N = \infty$

Il est intéressant de commencer par étudier le cas $N = \infty$ pour lequel un état macroscopique du système est entièrement déterminé par le triplé d'observables $(m(t), \sigma_c(t), l(t))$. On a représenté sur la figure 5.8 les lignes de séparations obtenues par intégration numérique de l'équation différentielle obtenue dans la limite N grand, pour différentes valeurs de l_0 . La zone d'attraction de la phase 0 augmente quand l_0 diminue en accord avec l'image de la descente dans un potentiel effectif pour lequel le surcoût en énergie associé à la phase $\sigma \sim 1$ est d'autant plus grand que la longueur de corrélation initiale est courte et le mélange des phases I reliées entre elles par une symétrie $O(N)$ est plus "tendu". Sur la figure 5.9 on a représenté, dans le cas $l_0 = 2$, la projection de la trajectoire du système dans le plan (m, σ) pour différentes conditions initiales de part et d'autre de la ligne de séparation entre les bassins d'attraction des deux types de phases. Ce diagramme met en évidence 3 points fixes principaux pour la dynamique :

- (i) $(m_\infty = 0, \sigma_{c\infty} = 0)$: la phase 0,
- (ii) $(m_\infty = 1, \sigma_{c\infty} = 0)$: une phase I aimantée,
- (iii) $(m_\infty = 0, \sigma_{c\infty} = 1)$: la phase I symétrique.

Le point fixe (iii) n'a de sens qu'asymptotiquement quand $l(t) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \infty$. Il correspond à un état perpétuellement hors-équilibre préservant la symétrie $O(N)$. L'évolution asymptotique dans ce cas est alors exactement identique à ce qui se produit dans le modèle $O(N)$ en ϕ^4 qui décrit la mise en ordre de phase ferromagnétique [94]. Les

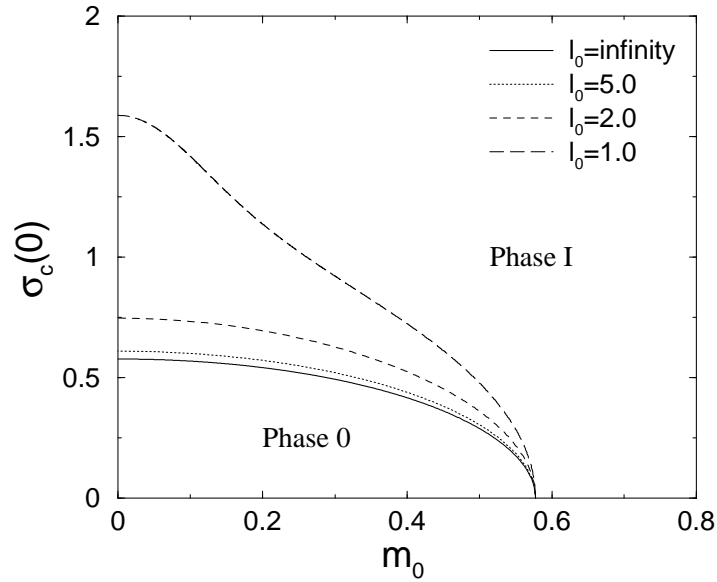


FIG. 5.8 – Lignes de séparation, dans le plan (m_0, σ_{c0}) , entre le bassin d'attraction de la phase 0 et celui de la phase I pour différentes valeurs de la longueur de corrélation initiale. Plus la longueur de corrélation initiale est courte, plus le bassin d'attraction de la phase 0 augmente.

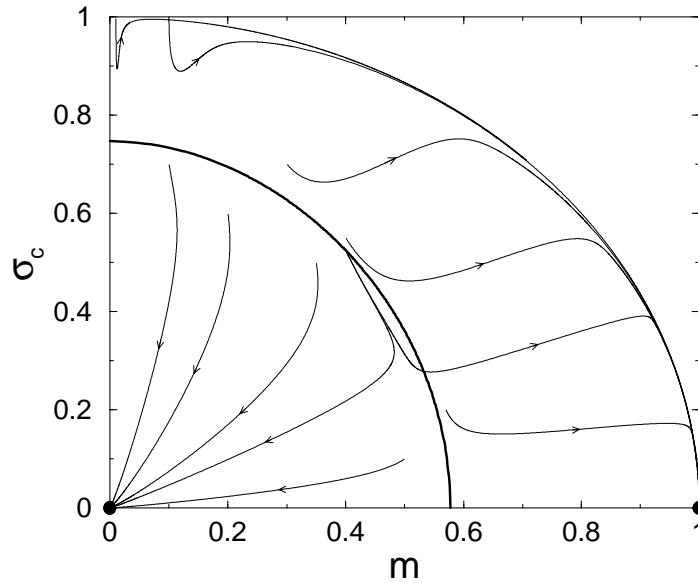


FIG. 5.9 – Projection de la trajectoire du système dans le plan (m, σ_c) pour différentes conditions initiales (m_0, σ_{c0}) . Les points situés au-dessus de la ligne de séparation relaxent vers une phase I, $(m_\infty = 1, \sigma_{c\infty} = 0)$; ceux au-dessous vers la phase 0, $(m_\infty = 0, \sigma_{c\infty} = 0)$. Si son aimantation est strictement nulle, le système peut évoluer, pour certaines valeurs de σ_{c0} , perpétuellement hors d'équilibre, et sa trajectoire évoluera alors vers le point fixe instable $(m_\infty = 0, \sigma_{c\infty} = 1)$.

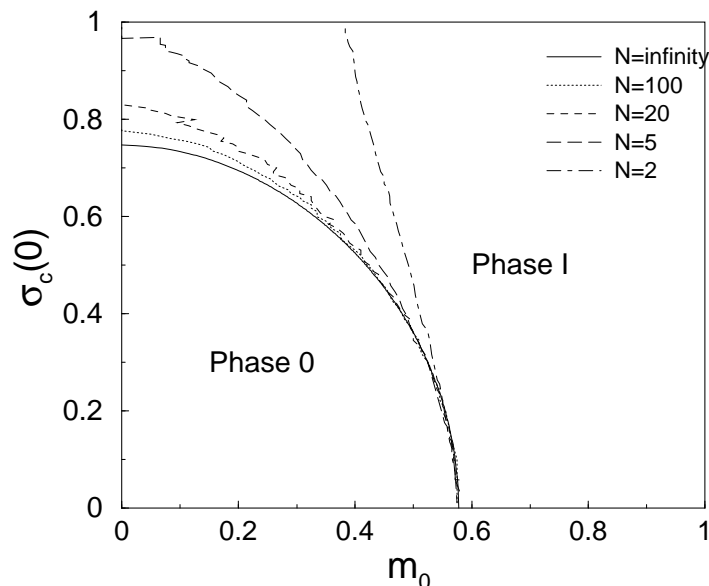


FIG. 5.10 – *Diagramme de phase dans le plan $(m_0, \sigma_c(0))$ en fonction de N pour une longueur de corrélation initiale commune $l_0 = 2$.*

points fixes (i) et (ii) sont stables. Le point fixe (iii) est stable sous une modification de σ mais est instable sous une variation de m qui provoque alors l'évolution du système vers un point fixe de type (ii).

Lorsque les conditions initiales sont telles que le point représentatif du système se trouve exactement sur la ligne de séparation, deux autres points fixes instables sont (théoriquement) accessibles :

- (iv) $(m_\infty = 1/\sqrt{3}, \sigma_{c\infty} = 0)$,
- (v) $(m_\infty = 0, \sigma_{c\infty} = 1/\sqrt{3})$.

5.5.2 Cas $N < \infty$

Lorsque le nombre de composantes du champ est fini, il est possible d'obtenir numériquement la ligne séparant les bassins d'attraction de chaque phase (figure 5.10). Le résultat essentiel est que lorsque le nombre de composantes diminue le bassin d'attraction de la phase 0 augmente à cause des effets évoqués précédemment : quand N décroît, le point fixe correspondant à la phase 0 devient plus attractif car les inhomogénéités dans $\frac{(\nabla\phi)^2}{N}(\mathbf{x}, t)$ favorisent la nucléation de la phase 0. D'autre part, la distribution initiale de ϕ^2/N , d'autant plus large que N est faible, accentue encore le phénomène. La figure 5.10 représente les résultats obtenus en laissant la longueur de corrélation initiale fixe $l_0 = 2$ et en variant le nombre de composantes du champ de $N = 2$ jusqu'à 100. Néanmoins, le comportement qualitatif reste le même et lorsque $N \rightarrow \infty$ le résultat analytique est retrouvé.

5.6 Conclusion et perspectives

En conclusion, nous avons étudié la sélection de phase par la dynamique dans un modèle de spins simple avec interaction de type ferromagnétique dans lequel les différents états fondamentaux ne sont pas tous équivalents. La mise en ordre de phase dans les modèles ferromagnétique dont l'ensemble des états fondamentaux est invariant par permutation, comme le modèle d'Ising ou de Potts où par rotation dans le cas du modèle de Heisenberg est bien connue [94] : le système se met en ordre et la taille caractéristique des domaines (Ising, Potts) ou la longueur de corrélation (Heisenberg) croît en loi puissance (dépendant de la dynamique considérée) en fonction du temps. Dans le modèle étudié, nous montrons que les scénari connus dans les modèles ϕ^4 peuvent être retrouvés sous certaines conditions. En particulier, dans l'approximation de grand N , le comportement asymptotique lorsque le système atteint la phase I est identique à celui des modèles ϕ^4 (dans la même approximation). L'intérêt essentiel réside donc dans la manière dont des états fondamentaux statiquement équivalent (ayant la même mesure de Gibbs) à température nulle sont inégalement favorisés par la dynamique.

Le premier résultat, obtenu dans la limite où N est grand, est la description d'un mécanisme qui favorise dynamiquement la phase O (amorphe) en augmentant son bassin d'attraction au profit de la phase I (cristalline). Il apparaît que dynamiquement, le paramètre d'ordre $\sigma(t)$ 'voit' un potentiel effectif constitué par la somme du potentiel nu et d'un terme quadratique dépendant du temps qui favorise la phase O au début l'évolution. Les modifications à apporter à cette image lorsque N est fini sont ensuite discutées.

Ensuite, nous étudions en dimension 2, les bassins d'attraction associés à chaque phase en fonctions des conditions initiales, qui sont choisies gaussiennes. Nous comparons les bassins d'attraction obtenus dans la limite N grand et ceux obtenus numériquement dans la limite où N est fini. À ce stade, nous mettons en évidence les paramètres qui influent sur la stabilité relative (et donc la taille des bassins d'attraction) des deux types de phases. Ainsi, le bassin d'attraction de la phase I augmente lorsque

- (i) la longueur de corrélation initiale l_0 augmente,
- (ii) le nombre de composantes du champ N augmente,
- (iii) une aimantation initiale $m_0 \neq 0$ est présente.

L'intérêt physique particulier de cette étude réside dans sa possible application à la description de la sélection de phase amorphe ou cristalline dans les colloïdes de sphères dures. En effet, dans ces systèmes il existe une partie du diagramme de phase dans lequel on s'attend à ce que la maximisation de l'entropie conduise à la formation thermodynamique d'une phase cristalline (voir figure 5.11). De fait, dans ces systèmes la température ne joue aucun rôle et ils peuvent donc être considérés à température nulle. D'autre part, expérimentalement et dans les simulations numériques, lorsque la densité est augmentée au delà d'une valeur critique, le système n'arrive pas à atteindre l'état prévu par la thermodynamique et reste bloqué dans un état amorphe.

De manière surprenante, il a été montré récemment qu'une suspension colloïdale de PMMA de densité $\rho = 0.58$ parvient à cristalliser en microgravité en quelques jours

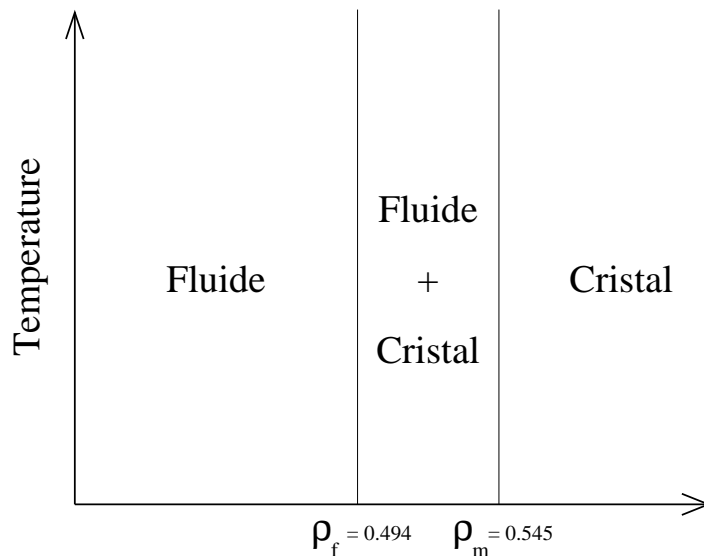


FIG. 5.11 – *Diagramme de phase théorique d'une suspension colloïdale de sphères dures. D'après [175].*

[178] alors qu'elle reste bloquée dans un état amorphe sur Terre [177]. Ceci montre que la présence d'une contrainte uniaxiale, comme la gravité ou une force d'inertie centrifuge [181], parvient à bloquer la cristallisation. Un mécanisme possible pour décrire ce phénomène apparaît simplement dans le cadre de notre modèle. En effet, en l'absence de contrainte, l'état fondamental cristallin est invariant sous l'action du groupe $H = SO(N)/G$. En présence d'une contrainte, cette symétrie est brisée et le nouveau groupe qui laisse invariant l'ensemble des états fondamentaux doit être $SO(N-1)/G'$ où G' est le groupe de symétrie du cristal dans l'hyperplan orthogonal à la l'axe de la contrainte. Dans notre modèle simple, cela revient à ajouter un terme de couplage $-g\phi_N^2$, où g est l'intensité de la contrainte (dont la direction a été choisie arbitrairement dans la direction du N ème axe de coordonnées : le premier ayant déjà été choisi comme la direction dans laquelle la symétrie $O(N)$ est brisée par les conditions initiales). Le résultat attendu est que rapidement le champ ϕ se concentre dans l'hyperplan $\phi_N = 0$ et qu'il se comporte ensuite comme si il n'avait plus que $N-1$ composantes. Or notre étude montre que la phase 0, identifiée comme la phase amorphe, voit son bassin d'attraction dynamique élargi lorsque N diminue. Ainsi, il est possible qu'une suspension colloïdale décrite par $N=3$ en $d=3$ cristallise en l'absence de contrainte et atteigne dynamiquement un état amorphe lorsqu'une contrainte uniaxiale brise la symétrie et réduise la dimension du champ nécessaire pour décrire la phase cristalline à $N=2$. Néanmoins, la simplification qui consiste à négliger le groupe G dans notre modélisation est susceptible d'influencer les résultats présentés. Il serait donc intéressant d'étudier un modèle qui prenne en compte la topologie réelle du champ ϕ . Le cas le plus simple quand $N=1$ et $G = \mathbb{Z}/2\mathbb{Z}$ étant offert par les cristaux liquides [182].

5.7 Annexe 1 : Calcul des fonctions de corrélation

Aimantation :

$$\begin{aligned}
m(t) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \int_{\mathbb{R}^d} \frac{d^d k}{(2\pi)^d} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \langle \phi_1(\mathbf{k}, t) \rangle \\
&= \frac{1}{\sqrt{N}} \int_{\mathbb{R}^d} \frac{d^d k}{(2\pi)^d} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} (2\pi)^d m_0 \delta^d(\mathbf{k}) e^{-2k^2 t - 2f(t)} \\
&= m_0 e^{-2f(t)}
\end{aligned} \tag{5.43}$$

Corrélateur initial dans l'espace de Fourier :

$$\begin{aligned}
\langle \hat{\phi}_\alpha(\mathbf{k}, 0) \hat{\phi}_\beta(\mathbf{k}', 0) \rangle &= \iint_{\mathbb{R}^d} d^d x d^d x' e^{-i(\mathbf{k}\mathbf{x} + \mathbf{k}'\mathbf{x}')} \langle \phi_\alpha(\mathbf{x}, 0) \phi_\beta(\mathbf{x}', 0) \rangle \\
&= \iint_{\mathbb{R}^d} d^d x d^d u e^{i(\mathbf{k}\mathbf{u} - (\mathbf{k} + \mathbf{k}')\mathbf{x})} [\delta_{\alpha\beta} \Delta_0^c(u) + \delta_{\alpha 1} \delta_{\beta 1} m_0^2 N] \\
&= (2\pi)^d \delta^d(\mathbf{k} + \mathbf{k}') \left[\delta_{\alpha\beta} \hat{\Delta}_0^c(k) + (2\pi)^d \delta^d(\mathbf{k}) \delta_{\alpha 1} \delta_{\beta 1} m_0^2 N \right]
\end{aligned} \tag{5.44}$$

Fonctions de corrélations :

On définit les fonctions de corrélations hors-équilibre par :

$$C(\|\mathbf{x} - \mathbf{x}'\|, t, t') \equiv \frac{1}{N} \langle \phi(\mathbf{x}, t) \cdot \phi(\mathbf{x}', t') \rangle \tag{5.45}$$

Grâce à l'équation d'évolution, on peut calculer

$$\begin{aligned}
\langle \phi_\alpha(\mathbf{x}, t) \phi_\beta(\mathbf{x}', t') \rangle &= \iint_{\mathbb{R}^d} \frac{d^d k}{(2\pi)^d} \frac{d^d k'}{(2\pi)^d} e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{x} + \mathbf{k}'\cdot\mathbf{x}')} \langle \hat{\phi}_\alpha(\mathbf{k}, t) \phi_\beta(\mathbf{k}', t') \rangle \\
&= \iint_{\mathbb{R}^d} \frac{d^d k}{(2\pi)^d} \frac{d^d k'}{(2\pi)^d} e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{x} + \mathbf{k}'\cdot\mathbf{x}')} e^{-k^2 t - 2f(t) - k'^2 t' - 2f(t')} \langle \hat{\phi}_\alpha(\mathbf{k}, 0) \phi_\beta(\mathbf{k}', 0) \rangle \\
&= e^{-2f(t) - 2f(t')} \left[\delta_{\alpha\beta} \Gamma^c \left(\|\mathbf{x} - \mathbf{x}'\|, \frac{t + t'}{2} \right) + \delta_{\alpha 1} \delta_{\beta 1} m_0^2 N \right]
\end{aligned} \tag{5.46}$$

et

$$C(\|\mathbf{x} - \mathbf{x}'\|, t, t') = e^{-2f(t) - 2f(t')} \left[\Gamma^c \left(\|\mathbf{x} - \mathbf{x}'\|, \frac{t + t'}{2} \right) + m_0^2 \right] \tag{5.47}$$

$$\Gamma^c(x, t) \equiv \int \frac{d^d k}{(2\pi)^d} \hat{\Delta}_0^c(k) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x} - 2k^2 t}$$

on obtient également l'expression de $\sigma(t) \equiv C(0, t, t) = [\Gamma^c(0, t) + m_0^2] e^{-4f(t)} \equiv \Gamma(t) e^{-4f(t)}$

5.8 Annexe 2 : Distribution initiale du champ ϕ

On se place en un point quelconque de l'espace $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^d$ et on s'intéresse à la variable aléatoire vectorielle $\phi(\mathbf{x}, 0)$. Bien évidemment le choix particulier du point \mathbf{x} n'influe en rien sur les résultats, le modèle considéré s'intéressant à un système isotrope, et on notera

$$\begin{aligned}\phi &\equiv \phi(\mathbf{x}, 0) \\ \phi_\alpha &\equiv \phi_\alpha(\mathbf{x}, 0)\end{aligned}$$

On suppose qu'initialement le champ ϕ est gaussien comme défini en (5.7,5.8). Considérons maintenant la variable aléatoire ϕ_α^2/N , on peut facilement obtenir sa distribution de probabilité en égalant les éléments de mesure :

$$\begin{aligned}\mathcal{P}_{\phi_\alpha^2/N}(\omega) &= \sum_{\varphi_i, \varphi_i^2/N=\omega} \mathcal{P}_\phi(\varphi_i) \left| \frac{d\varphi_i}{d\omega}(\omega) \right| \\ &= \left[\mathcal{P}_\phi(-\sqrt{N\omega}) + \mathcal{P}_\phi(\sqrt{N\omega}) \right] \frac{\sqrt{N}}{2\sqrt{\omega}} \\ &= \sqrt{\frac{N}{2\pi\sigma_{c0}^2}} \frac{1}{2\sqrt{\omega}} \left(\exp\left(-\frac{N(\sqrt{\omega}-m)^2}{2\sigma_{c0}^2}\right) + \exp\left(-\frac{N(\sqrt{\omega}+m)^2}{2\sigma_{c0}^2}\right) \right) \\ &= \sqrt{\frac{N}{2\pi\sigma_{c0}^2}} \frac{1}{\sqrt{\omega}} \exp\left(-\frac{N\omega}{2\sigma_{c0}^2}\right) \text{ quand } m=0\end{aligned}\quad (5.48)$$

$$\stackrel{\sim}{N \rightarrow \infty} \sqrt{\frac{N}{2\pi\sigma_{c0}^2}} \frac{1}{2m} \exp\left(-\frac{N(\sqrt{\omega}-m)^2}{2\sigma_{c0}^2}\right) \text{ quand } m > 0 \quad (5.49)$$

Ensuite, la distribution de ϕ^2/N s'exprime comme un produit de convolution

$$\mathcal{P}_{\phi^2/N}(\omega) = \int_{\mathbb{R}_+^N} d\omega_1 \dots d\omega_N \mathcal{P}_{\phi_{1/N}^2}(\omega_1) \dots \mathcal{P}_{\phi_{N/N}^2}(\omega_N) \delta\left(\omega - \sum_{\alpha=1}^N \omega_\alpha\right) \quad (5.50)$$

On a représenté sur la figure 5.12a) les distributions initiales du module carré du champ pour différentes valeurs de N dans le cas où $m = 0$. La figure 5.12b) correspond au cas où $m \neq 0$. On peut également calculer

$$\left\langle \frac{\phi^2}{N} \right\rangle = \frac{1}{N} \sum_{\alpha=1}^N \langle \phi_\alpha^2 \rangle = \sigma_c^2 + m^2 \quad (5.51)$$

$$\left\langle \left(\frac{\delta\phi^2}{N} \right)^2 \right\rangle = \frac{1}{N^2} \sum_{\alpha,\beta} \langle \delta\phi_\alpha^2 \delta\phi_\beta^2 \rangle \quad (5.52)$$

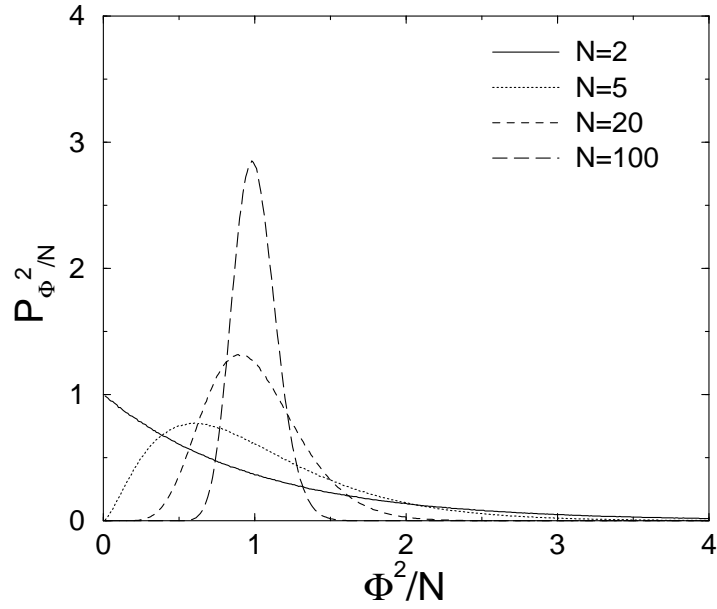
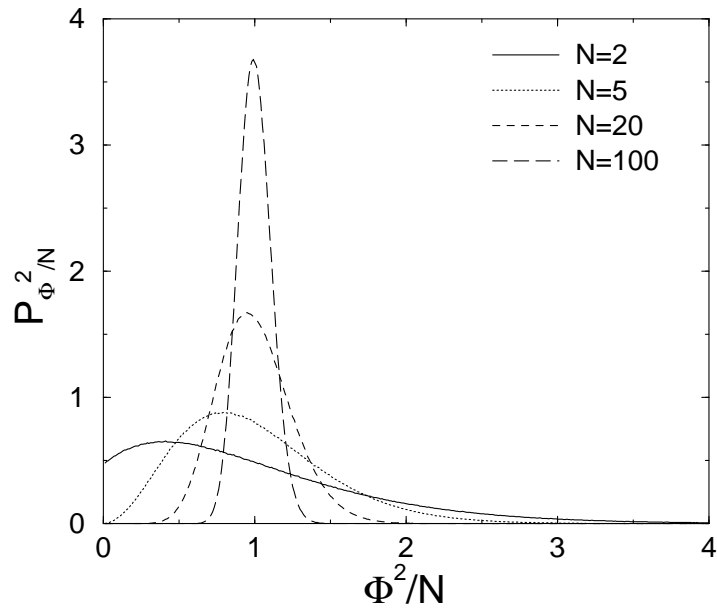
(a) Cas $m = 0$ (b) Cas $m \neq 0$

FIG. 5.12 – *Distribution du module carré du champ ϕ (normalisée pour avoir une moyenne de 1) en fonction du nombre N de composantes du champ. Dans le cas (a),*

En utilisant le théorème de Wick⁴, on obtient

$$\begin{aligned} \left\langle \left(\frac{\delta \phi^2}{N} \right)^2 \right\rangle &= \frac{1}{N^2} \sum_{\alpha, \beta} \langle \delta \phi_\alpha^2 \rangle^2 + 2 \langle \delta \phi_\alpha \delta \phi_\beta \rangle^2 \\ &= \sigma_c^4 + \frac{2}{N} \sigma_c^4 \end{aligned} \quad (5.53)$$

$$\left\langle \left(\frac{\phi^2}{N} \right)^2 \right\rangle = (\sigma_c^2 + m^2)^2 + \frac{2}{N} \sigma_c^4 \quad (5.54)$$

La largeur de la distribution de ϕ^2/N est donc $\sqrt{2/N} \sigma_c^2$.

Dans la limite N grand, le théorème central limite permet de simplifier l'expression de ϕ^2/N . En effet $1/N \sum_{\alpha=2}^N \phi_\alpha^2/N$ est approximativement une variable aléatoire gaussienne de variance $2/N \sigma_c^2$ et donc

$$\mathcal{P}_{\phi^2/N}(\omega) = \mathcal{P}_{1/N \sum_{\alpha=2}^N \phi_\alpha^2/N} \star \mathcal{P}_{\phi_{1/N}}(\omega) \quad (5.55)$$

Cependant, comme on peut le voir sur les figures 5.12(a) et 5.12(b) pour N faible la distribution s'éloigne très fortement d'une distribution gaussienne.

L'image pour $N \rightarrow \infty$ est que quand $m = 0$ la distribution du champ est uniformément⁵ distribuée sur la sphère $S^{N-1}(\mathbf{0}, \sigma_0)$ de centre $\mathbf{0}$ et de rayon σ_0 . En revanche, quand $m \neq 0$, la distribution est concentrée sur la sphère $S^{N-2}(\mathbf{m}_0, \sigma_{c0})$ située dans le plan orthogonal à \mathbf{m}_0 . Soit sur un sous-ensemble de la sphère $S^{N-1}(\mathbf{0}, \sigma_0)$.

5.9 Annexe 3 : Réalisation des conditions initiales

Le but de cette section est de construire un champ $\phi(\mathbf{x})$ possédant les propriétés suivantes :

- (i) Conditions aux limites périodiques

$$\phi(\mathbf{x} + L\mathbf{e}_i) = \phi(\mathbf{x}) \quad (5.56)$$

- (ii) Aimantation suivant le premier vecteur de base

$$\langle \phi_\alpha(\mathbf{x}, 0) \rangle = \delta_{\alpha 1} M_0 = \delta_{\alpha 1} m_0 \sqrt{N} \quad (5.57)$$

- (iii) Fonctions de corrélations à 2 points gaussiennes

$$C_{\alpha\beta}^c(\mathbf{x}, 0) = \delta_{\alpha\beta} \sigma_{c0}^2 \exp\left(-\frac{\mathbf{x}^2}{2l_0^2}\right) \quad (5.58)$$

⁴les variables $\delta\phi_\alpha$ sont gaussiennes

⁵Le fait que la distribution du champ soit uniforme est particulier au cas où chaque composante ϕ_α est une variable aléatoire gaussienne. Pour un choix plus général de la distribution de probabilité des composantes ϕ_α , on peut juste affirmer que la distribution du champ ϕ à la surface de la sphère préserve la symétrie de permutation des axes de coordonnées. *démonstration nécessaire ou trop lourd ?*

On voit immédiatement que la contrainte périodique rend impossible la réalisation exacte de la condition (iii).

Réalisation d'un champ scalaire gaussien

Si on oublie les conditions aux limites périodiques, on peut réaliser un champ gaussien vérifiant (ii) et (iii) de la manière suivante :

– On pose

$$\phi(\mathbf{x}) \equiv \sqrt{\frac{2}{N}} \sigma_{c0} \sum_{n=1}^N \cos(\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{x} + \epsilon_n) \quad (5.59)$$

où $\{\mathbf{k}_n, \epsilon_n\}_{n=1, \dots, N}$ sont des variables aléatoires indépendantes. Les \mathbf{k}_n étant distribuées avec une loi $\mathcal{P}(\mathbf{k})$ et les ϵ_n avec une loi uniforme sur $[0, 2\pi]$.

– On peut alors montrer que

$$\langle \phi(\mathbf{x}) \phi(\mathbf{y}) \rangle_{\mathbf{k}_n, \epsilon_n} = \sigma_{c0}^2 \int d\mathbf{k} \mathcal{P}(\mathbf{k}) \cos(\mathbf{k} \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{y})) \quad (5.60)$$

– Pour avoir un champ gaussien, il suffit alors de choisir $\mathcal{P}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} l_0^2} \exp\left(-\frac{l_0^2 \mathbf{k}^2}{2}\right)$

Champ scalaire périodique 'quasi' gaussien

Si maintenant on veut vérifier (i), les seules valeurs de \mathbf{k}_n admissibles sont telles que $\mathbf{k}_n \in \frac{2\pi}{L} \mathbb{Z}^d$. Pour cela, on considère

$$\tilde{\mathcal{P}}(\mathbf{k}) \equiv \sum_{\mathbf{k}_n \in \frac{2\pi}{L} \mathbb{Z}^d} \prod_{i=1}^d \left(\int_{k_n^i - \frac{\pi}{L}}^{k_n^i + \frac{\pi}{L}} \right) d\mathbf{q} \mathcal{P}(\mathbf{q}) \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}_n) \quad (5.61)$$

On peut alors calculer que

$$\langle \phi(\mathbf{x}) \phi(\mathbf{y}) \rangle_{\mathbf{k}_n, \epsilon_n} = \sigma_{c0}^2 \int d\mathbf{k} \tilde{\mathcal{P}}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{y})} \quad (5.62)$$

$$= \sigma_{c0}^2 \sum_{\mathbf{k}_n \in \frac{2\pi}{L} \mathbb{Z}^d} \prod_{i=1}^d \left(\int_{k_n^i - \frac{\pi}{L}}^{k_n^i + \frac{\pi}{L}} \right) d\mathbf{q} \mathcal{P}(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{k}_n \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{y})} \quad (5.63)$$

Si $\|\mathbf{x} - \mathbf{y}\| \ll L$ alors $e^{i\mathbf{k}_n \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{y})} \sim e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{y})} \quad \forall \mathbf{q} \in \prod_i [k_n^i - \frac{\pi}{L}, k_n^i + \frac{\pi}{L}]$ et on retrouve la fonction de corrélation (iii). Donc si $L \ll l_0$ cette procédure modifie peu la fonction de corrélation du système (outre le fait qu'on l'a rendu périodique).

Finalement, pour avoir un champ vectoriel satisfaisant (i), (ii) et (iii), on génère indépendamment chaque composante ϕ_α du champ à la manière de (5.59) sauf la composante ϕ_1 à laquelle on rajoute un terme constant $m_0 \sqrt{N}$.

Chapitre 6

Conclusion

Dans la première partie de cette thèse, nous avons étudié une classe de modèles champ moyen de verres de spins de type Ising. Nous avons montré qu'il est possible de déterminer simplement en regardant le spectre de la matrice d'interaction la nature de la transition vitreuse. Ainsi, le système présente une transition continue si la densité de valeurs propres se comporte au voisinage de sa plus grande valeur propre λ_{max} , comme $o((\lambda - \lambda_{max})^\gamma)$ avec $\gamma > 0$; dans le cas contraire, la transition est discontinue. Les verres de spins présentant une transition discontinue sont donc ceux pour lesquels existent un grand nombre de vecteurs propres de basse énergie. Les simulations numériques effectuées sur le cas limite du modèle rectangulaire $\gamma = 0$ et le cas extrême (delta de dirac) du ROM confirment ces prédictions.

Il serait intéressant d'étendre cette étude au cas d'un spin de Heisenberg

$$H = - \sum_{ij} J_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j \quad (6.1)$$

Un développement naturel consisterait à regarder le comportement de modèles sans désordre correspondant (après tout c'est de ces modèles dont est issu le ROM). Comme par exemple le modèle 1D défini par le Hamiltonien

$$H = - \sum_{ij} V_{ij} S_i S_j \quad (6.2)$$

où $V_{ij} \equiv f(i - j)$. Dans le cas où les spins sont continus les états fondamentaux sont des sinusoides de vecteur d'onde k tel que $\hat{f}(k)$ soit maximal où \hat{f} est la transformée de Fourier de f . Il serait donc intéressant de regarder si la classification présentée dans cette thèse pour les systèmes désordonnés s'applique à ces modèles sans désordre en regardant

$$\rho(f) = \frac{\sum_k \delta_{\hat{f}(k), f}}{\sum_k 1} \quad (6.3)$$

La transition vitreuse structurelle se manifestant par l'apparition d'un grand nombre d'états purs il nous a paru utile d'étudier le nombre d'états 1-stables dans le ROM. Il

est possible de voir le ROM comme un modèle de Hopfield possédant αN motifs *strictement* orthogonaux. Cette étude permet de quantifier l'influence de l'orthogonalité des motifs (vecteurs propres de plus basse énergie dans le ROM) sur le nombre d'états métastables en comparant le nombre d'états métastables du ROM avec ceux obtenus dans le modèle de Hopfield où les motifs sont seulement statistiquement orthogonaux. Ainsi, dans le cas où $\alpha \rightarrow 0$, c'est-à-dire lorsque le nombre de vecteurs propres de basse énergie est faible, on se rapproche d'un modèle de Hopfield ferromagnétique avec αN motifs, d'autre part on montre que l'orthogonalité des motifs augmente le nombre d'états métastables. En revanche, lorsque $\alpha \rightarrow 1$, le ROM ressemble à un modèle de Hopfield antiferromagnétique avec $p = (1 - \alpha)N$ motifs et le fait d'avoir orthogonalité stricte des vecteurs propres dans ce cas diminue le nombre d'états métastables. Un intérêt plus technique de cette étude est de vérifier la validité du point col retenu dans le calcul des états 1-stables.

Enfin dans la dernière partie de cette thèse, nous étudions les bassins d'attraction sous une dynamique de Langevin à température nulle d'un système de spins sans désordre, dans lequel les différents états fondamentaux ne sont pas équivalents. Ce modèle décrivant schématiquement un système possédant une phase amorphe et un ensemble de phases ordonnées reliées par une symétrie continue, comme par exemple un système de colloïdes de sphères dures. L'étude analytique menée dans la limite d'un grand nombre de composantes N et de phases 'ordonnée' reliées par une symétrie $O(N)$ montre que la phase 'amorphe' est favorisée par la dynamique bien que thermodynamiquement ce ne soit pas le cas. L'étude numérique pour des valeurs de N allant de 2 à 100 montre d'autre part que le bassin d'attraction de la phase 'amorphe' est d'autant plus grand que le nombre de composantes du champ est petit. Une manière de poursuivre cette étude serait de considérer un groupe de symétrie autre que $O(N)$, plus à même de représenter l'ensemble des phases cristallines.

Bibliographie

- [1] K. Binder and A. P. Young, *Spin glasses : experimental facts, theoretical concepts, and open questions*, Rev. Mod. Phys. **58**, 801 (1986).
- [2] M. Mézard, G. Parisi and M.-A. Virasoro, *Spin Glass Theory and Beyond*, World Scientific, Singapore, 1987.
- [3] K. H. Fischer and J. A. Hertz, *Spin Glasses*, Cambridge University Press, Cambridge 1991.
- [4] *Spin glasses and random fields*, Editor : A. P. Young, World Scientific, Singapore, 1998.
- [5] V. Dotsenko, *Introduction to the Replica Theory of Disordered Statistical Systems*, Cambridge University Press, Cambridge 2000.
- [6] A. L. Greer, *Metallic Glasses*, Science **267**, 1947 (1995).
- [7] U.T. Hochli, K. Knorr, A. Loidl, *Orientalional glasses*, Adv. in Phys. **39**, 405 (1990); K. Binder, *Quadrupolar spin glasses*, in *Spin glasses and random fields*, édité par A. P. Young, World Scientific, Singapore, 1998.
- [8] E. Courtens, *Competing structural orderings and transitions to glass in mixed crystals of $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$* , J. Phys. (France) Lett. **43**, L199 (1982); *Vogel-Fulcher Scaling of the Susceptibility in a Mixed-Crystal Proton Glass*, Phys. Rev. Lett. **52**, 69 (1984).
- [9] G. Blatter, M. V. Feigel'man, V. B. Geshkenbein, A. I. Larkin, V. M. Vinokur, *Vortices in high-temperature superconductors* Rev. Mod. Phys. **66**, 1125 (1994); T. Nattermann and S. Scheidl, *Vortex-glass phases in type-II superconductors*, Adv. Phys. **49**, 607 (2000).
- [10] T. Halpin-Healy, Y.-C. Zhang, *Kinetic roughening phenomena, stochastic growth, directed polymers and all that. Aspects of multidisciplinary statistical mechanics*, Phys. Rep. **254**, 215 (1995).
- [11] *Granular Matter : An Interdisciplinary Approach*, Editor : A. Mehta (Springer Verlag, Berlin, 1994).
- [12] J. Kurchan, *Dense granular media as athermal glasses*, Adv. Comp. Syst. **4**, 363 (2001).
- [13] K. C. Fox, *Putting Proteins Under Glass*, Science **267**, 1922 (1995).
- [14] J. J. Hopfield, *Neural networks and physical systems with emergent collective computational abilities*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **79**, 2554 (1982).

- [15] D. O. Hebb, *The Organization of Behavior*, Wiley, New York (1949).
- [16] D. J. Amit, H. Gutfreund and H. Sompolinsky, *Spin-glass models of neural networks*, Phys. Rev. A **32**, 1007 (1985); *Storing Infinite Numbers of Patterns in a Spin-Glass Model of Neural Networks*, Phys. Rev. Lett. **55**, 1530 (1985).
- [17] O. C. Martin, R. Monasson and R. Zecchina, *Statistical mechanics methods and phase transitions in optimization problems*, Theoret. Comp. Sci. **265**, 3 (1998).
- [18] M. Mézard, *Optimization and Physics : on the satisfiability of random Boolean formulae*, preprint cond-mat/0212448.
- [19] M. Mézard, G. Parisi, R. Zecchina, *Analytic and Algorithmic Solution of Random Satisfiability Problems*, Science **297**, 812 (2002).
- [20] D. Challet, Y.-C. Zhang, *Emergence of cooperation and organization in an evolutionary game*, Physica A **246**, 407 (1997).
- [21] D. Challet, *Modelling markets dynamics : minority games and beyond*, Thèse de doctorat de l'Université de Fribourg, Suisse (2000).
- [22] V. S. Pande, A. Yu. Grosberg, and T. Tanaka, *Heteropolymer freezing and design : Towards physical models of protein folding*, Rev. Mod. Phys. **72**, 259 (2000).
- [23] C. Castellano, M. Marsili, and A. Vespignani, *Nonequilibrium Phase Transition in a Model for Social Influence*, Phys. Rev. Lett. **85**, 3536 (2000).
- [24] S. Kirkpatrick, C. D. Gelatt, Jr. and M. P. Vecchi, *Optimization by Simulated Annealing*, Science **220**, 671 (1983).
- [25] M. A. Ruderman and C. Kittel, *Indirect Exchange Coupling of Nuclear Magnetic Moments by Conduction Electrons*, Phys. Rev. **96**, 99 (1954); T. Kasuya, Prog. Theo. Phys. **16**, 45 (1956); K. Yosida, *Magnetic Properties of Cu-Mn Alloys*, Phys. Rev. **106**, 893 (1957).
- [26] L. F. Cugliandolo, J. Kurchan, G. Parisi and F. Ritort, *Matrix Models as Solvable Glass Models*, Phys. Rev. Lett. **74**, 1012 (1995).
- [27] J.-P. Bouchaud and M. Mézard, *Self induced quenched disorder : a model for the glass transition*, J. Phys. I **4**, 1109 (1994).
- [28] E. Marinari, G. Parisi, F. Ritort, *Replica field theory for deterministic models : I. Binary sequences with low autocorrelation*, J. Phys. A **27**, 7615 (1994); *Replica field theory for deterministic models. II. A non-random spin glass with glassy behaviour*, J. Phys. A **27**, 7647 (1994).
- [29] W. Krauth and M. Mézard, *Aging without disorder on long time scales*, Z. Phys. B **97**, 127 (1995).
- [30] C. A. Angell, *Formation of Glasses from Liquids and Biopolymers*, Science **267**, 1924 (1995).
- [31] W. Kob, *Supercooled liquids, the glass transition, and computer simulations*, preprint cond-mat/0212344 à paraître dans proceedings de Les Houches. Session LXXVII, 2002.
- [32] G. Toulouse, *Theory of the frustration effect in spin glasses*, Comm. Phys. **2**, 115 (1977).

- [33] F. Ritort, *Glassiness in a Model without Energy Barriers*, Phys. Rev. Lett. **75**, 1190 (1995).
- [34] J. Kurchan and L. Laloux, *Phase space geometry and slow dynamics*, J. Phys. A **29**, 1929 (1996).
- [35] 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*, Phys. Rev. E **48**, 4364 (1993).
- [36] P. Sollich and M. R. Evans, *Glassy Time-Scale Divergence and Anomalous Coarsening in a Kinetically Constrained Spin Chain*, Phys. Rev. Lett. **83**, 3238 (1999).
- [37] J. P. Garrahan and M. E. J. Newman, *Glassiness and constrained dynamics of a short-range nondisordered spin model*, Phys. Rev. E **62**, 7670 (2000).
- [38] S. N. Majumdar, D. S. Dean, and P. Grassberger, *Coarsening in the Presence of Kinetic Disorders : Analogy to Granular Compaction*, Phys. Rev. Lett. **86**, 2301 (2001); S. N. Majumdar and D. S. Dean, *Slow relaxation in a constrained Ising spin chain : Toy model for granular compaction*, Phys. Rev. E **66**, 056114 (2002).
- [39] A. Buhot and J. P. Garrahan, *Crossover from fragile to strong glassy behavior in kinetically constrained systems*, Phys. Rev. E **64**, 021505 (2001).
- [40] R. Stinchcombe and M. Depken, *Marginal Scaling Scenario and Analytic Results for a Glassy Compaction Model*, Phys. Rev. Lett. **88**, 125701 (2002).
- [41] Suzanne M. Fielding, *Interrupted coarsening in a driven kinetically constrained Ising chain*, Phys. Rev. E **66**, 016103 (2002).
- [42] L. D. Landau, Lifshitz, *Physique Statistique*.
- [43] S. K. Ma, *Statistical Mechanics*, World Scientific, Singapore (1985).
- [44] K. Huang, *Statistical Mechanics*, John Wiley & Sons, New York (1987).
- [45] R. Haag and D. Kastler, J. Math. Phys. **5**, 848 (1964).
- [46] J. M. Kosterlitz and D. J. Thouless, *Ordering, metastability and phase transitions in two-dimensional systems*, J. Phys. C **6** 1181 (1973) ; J. M. Kosterlitz, *The critical properties of the two-dimensional xy model*, J. Phys. C **7** 1046 (1974).
- [47] M. E. Fisher, *Quantum Corrections to Critical-Point Behavior*, Phys. Rev. Lett. **16**, 11 (1966) ; D. Jasnow and M. Wortis, *High-Temperature Critical Indices for the Classical Anisotropic Heisenberg Model*, Phys. Rev. **176**, 739 (1968) ; P. G. Watson, *Formation of invariants from critical amplitudes of ferromagnets*, J. Phys. C : Solid State Phys. **2**, 1883 (1969).
- [48] J. P. Bouchaud, *Weak ergodicity breaking and aging in disordered systems*, J. Phys. I (France) **2**, 1705 (1992).
- [49] L. F. Cugliandolo and J. Kurchan, *Weak ergodicity breaking in mean-field spin-glass models*, Phil. Mag. B **71**, 501 (1995).
- [50] S. F. Edwards and P. W. Anderson, *Theory of spin glasses*, J. Phys. F : Met. Phys. **5**, 965 (1975).
- [51] K. H. Fischer, *Theory of spin glasses : Susceptibility and specific heat in a magnetic field*, Solid State Commun. **18**, 1515 (1976).

- [52] V. Cannella and J. A. Mydosh, *Magnetic ordering in Gold-Iron Alloys*, Phys. Rev. B **6**, 4220 (1972).
- [53] C. A. M. Mulder, A. J. van Duynveldt, and J. A. Mydosh, *Susceptibility of the CuMn spin-glass : Frequency and field dependences*, Phys. Rev. B **23**, 1384 (1981).
- [54] M. Suzuki, *Phenomenological theory of spin glasses and some rigorous results*, Prog. Th. Phys. **58**, 1151 (1977).
- [55] J. Chalupa, *The susceptibilities of spin glasses*, Solid State Comm. **22**, 315 (1997).
- [56] P. Nordblad, P. Svedlindh, *Experiments on spin glasses*, in référence [4]
- [57] P. Monod and H. Bouchiat, *Equilibrium magnetization of a spin glass : is mean field theory valid ?*, J. Phys. Lett. (Paris), **43**, L45 (1982).
- [58] H. Bouchiat, *Determination of the critical exponents in the AgMn spin glass*, J. Phys. (France) **47**, 71 (1986).
- [59] M. A. Novak, O. G. Symko, and D. J. Zheng, *Spin-glass transition of a dilute Ag-Mn alloy in a magnetic field*, Phys. Rev. B **33**, 343 (1986).
- [60] L. P. Levy, *Critical dynamics of metallic spin glasses*, Phys. Rev. B **38**, 4963 (1988).
- [61] K. Gunnarsson, P. Svedlindh, P. Nordblad, L. Lundgren, H. Aruga and A. Ito, *Static scaling in a short-range Ising spin glass*, Phys. Rev. B **43**, 8199 (1991).
- [62] J. Mattsson, T. Jonsson, P. Nordblad, H. Aruga Katori and A. Ito, *No Phase Transition in a Magnetic Field in the Ising Spin Glass $Fe_{0.5}Mn_{0.5}TiO_3$* , Phys. Rev. Lett. **74**, 4305 (1995).
- [63] G. G. Kenning, D. Chu, and R. Orbach, *Irreversibility crossover in a Cu :Mn spin glass in high magnetic fields : Evidence for the Gabay-Toulouse transition*, Phys. Rev. Lett. **66**, 2923 (1991).
- [64] D. Petit, L. Fruchter, and I. A. Campbell, *Ordering In A Spin Glass under Applied Magnetic Field*, Phys. Rev. Lett. **83**, 5130 (1999); *Ordering in Heisenberg Spin Glasses*, Phys. Rev. Lett. **88**, 207206 (2002).
- [65] J. Jäckle, *Models of the glass transition*, Rep. Prog. Phys. **49**, 171 (1986).
- [66] W. Götze, in *liquids, freezing and the glass transition*, Eds. : J.-P. Hansen, D. Levesque and J. Zinn-Justin, Les Houches. Session LI, 1989, North-Holland, Amsterdam, 1991.
- [67] W. Götze and L. Sjögren, *Relaxation processes in supercooled liquids*, Rep. Prog. Phys. **55**, 241 (1992).
- [68] Articles de revue dans Science **267**, p1924-1953 (1995).
- [69] B. Frick and D. Richter, *The Microscopic Basis of the Glass Transition in Polymers from Neutron Scattering Studies*, Science **267**, 1939 (1995).
- [70] R. Richert, C. A. Angell, *Dynamics of glass-forming liquids. V. On the link between molecular dynamics and configurational entropy*, J. Chem. Phys. **108**, 9016 (1998).
- [71] W. Kauzmann, *The nature of the glassy state and the behavior of liquids at low temperature*, Chem. Rev. **43**, 219 (1948).

- [72] J. H. Gibbs and E. A. Di Marzio, *Nature of the glass transition and the glassy state*, J. Chem. Phys. **28**, 373 (1958).
- [73] G. Adam and J. H. Gibbs, *On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids*, J. Chem. Phys. **43**, 139 (1965).
- [74] L. Santen and W. Krauth, *Absence of a thermodynamic phase transition in a model glass former*, Nature **405**, 550 (2000).
- [75] F. H. Stillinger, *Supercooled liquids, glass transitions, and the Kauzmann paradox*, J. Chem. Phys. **88**, 7818 (1988).
- [76] P. Bartlett and W. Van Meegen, *Physics of Hard-Sphere Colloidal Suspensions* in référence [11].
- [77] D. Bonn, S. Tanase, B. Abou, H. Tanaka, and J. Meunier, *Laponite : Aging and Shear Rejuvenation of a Colloidal Glass*, Phys. Rev. Lett. **89**, 015701 (2002).
- [78] V. Viasnoff and F. Lequeux, *Rejuvenation and Overaging in a Colloidal Glass under Shear*, Phys. Rev. Lett. **89**, 065701 (2002).
- [79] Plazek and Ngai, *Macromolecules* **24**, 1222 (1991).
- [80] H. Vogel, *Das Temperatur-abhängigkeitsgesetz der viskosität von flüssigkeiten*, Phys. Zeit. **22**, 645 (1921); G. S. Fulcher, J. Am. Ceram. Soc. **6**, 339 (1925); G. Tammann and W. Z. Hesse, *Die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur bei unterkühlten Flüssigkeiten*, Z. anorg. u. allg. Chem. **156**, 245 (1926).
- [81] M. H. Cohen and D. Turnbull, J. Chem. Phys. **31**, 1164 (1959); M. H. Cohen and G. S. Grest, *Liquid-glass transition, a free-volume approach*, Phys. Rev. B **20**, 1077 (1979); *Dispersion of relaxation rates in dense liquids and glasses*, Phys. Rev. B **24**, 4091 (1981).
- [82] R. Richert and H. Bassler, *Dynamics of supercooled melts treated in terms of the random-walk concept*, J. Phys. : Condens. Matter **2**, 2273 (1990).
- [83] C. A. Angell, P. H. Poole and J. Shao, *Glass-Forming Liquids, Anomalous Liquids, and Polyamorphism in Liquids and Biopolymers*, Nuovo Cimento D **16**, 993 (1994).
- [84] L. Berthier, *Dynamique Forcée des Systèmes Vitreux : des Verres de Spins aux Fluides Complexes* Thèse de doctorat de l'Université Claude Bernard - Lyon I (2001).
- [85] En pratique la figure provient de [84] étant donné la piètre qualité de ce que j'obtenais en la scannant moi-même!
- [86] R. Kohlrausch, Ann. Phys. (Leipzig) **12**, 393 (1847); *Theorie des elektrischen rückstandes in der leidener flasche*, Pogg. Ann. Phys. (Leipzig) **91**, 179 (1854).
- [87] G. Williams and D. C. Watts, *Non symmetrical dielectric relaxation behavior arising from a simple empirical decay function*, Trans. Faraday Soc. **66**, 80 (1970).
- [88] J. C. Phillips, *Stretched exponential relaxation in molecular and electronic glasses*, Rep. Prog. Phys. **59**, 1133 (1996).
- [89] A. Alegria, J. Colmenero, P. O. Mari and I. A. Campbell, *Dielectric investigation of the temperature dependence of the nonexponentiality of the dynamics of polymer melts*, Phys. Rev. E **59**, 6888 (1999) et les références indiquées pour des exemples de systèmes où $\beta(T_{VFT}) \sim \frac{1}{3}$.

- [90] E. Vincent, J. Hammann, M. Ocio, J.-P. Bouchaud and L. F. Cugliandolo, *Slow dynamics and aging in spin glasses*, in *Complex behaviour of glassy systems*, Springer Verlag Lecture Notes in Physics Vol. **492** pp.184-219 (1997).
- [91] L. C. E. Struik, *Physical Aging in Amorphous Polymers and Other Materials*, Elsevier, Amsterdam (1978).
- [92] J. Kurchan, *Elementary constraints on autocorrelation function scalings*, Phys. Rev. E **66**, 017101 (2002).
- [93] V. Dupuis, E. Vincent, F. Bert, D. Hérisson, J. Hammann, M. Ocio, *Phénomènes de vieillissement, rajeunissement et mémoire : l'exemple des verres de spin*, Proceedings of the Conference "Matériaux 2002" (2002).
- [94] A. J. Bray, *Theory of phase-ordering kinetics*, Adv. in Phys. **43**, 357 (1994).
- [95] P. Refregier, E. Vincent, J. Hammann, M. Ocio, *Ageing phenomena in a spin-glass : effect of temperature changes below T_g* , J. Physique (France) **48**, 1533 (1987).
- [96] K. Jonason, P. Nordblad, E. Vincent, J. Hammann, J.-P. Bouchaud, *Memory interference effects in spin glasses*, Eur. Phys. J. B **13**, 99 (2000).
- [97] J. P. Bouchaud, V. Dupuis, J. Hammann, and E. Vincent, *Separation of time and length scales in spin glasses : Temperature as a microscope*, Phys. Rev. B **65**, 024439 (2002).
- [98] S. F. Edwards, *Statistical Mechanics of Rubber in Polymer Networks*, ed. : A. J. Chompff and S Newman (New York : Plenum Press).
- [99] B. Derrida, *Random-energy model : An exactly solvable model of disordered systems*, Phys. Rev B **24**, 2613 (1981).
- [100] J. E. Green, M. A. Moore and A. J. Bray, *Upper critical dimension for the de Almeida-Thouless instability in spin glasses*, J. Phys. C **16** L815 (1983).
- [101] W. L. McMillan, *Scaling theory of Ising spin glasses*, J. Phys. C **17**, 3179 (1984).
- [102] P. W. Anderson, B. I. Halperin and C. M. Varma, *Anomalous Low-temperature Thermal Properties of Glasses and Spin Glasses*, Phil. Mag. **25**, 1 (1972).
- [103] J. J. Prejean and J. Souletie, *Two-level-systems in spin glasses : a dynamical study of the magnetization below T_G , application to CuMn systems*, J. Physique (Paris) **41**, 1335 (1980).
- [104] C. Itzykson, J.-M. Drouffe, *Théorie statistique des champs 1*, InterEditions (Paris) et Editions du CNRS (Meudon) (1989).
- [105] A. J. Bray and M. A. Moore, *Lower critical dimension of Ising spin glasses : a numerical study*, J. Phys. C **17**, L463 (1984).
- [106] B. W. Southern and A. P. Young, *Real space rescaling study of spin glass behaviour in three dimensions*, J. Phys. C **10** 2179 (1977).
- [107] D. S. Fisher and D. A. Huse, *Ordered Phase of Short-Range Ising Spin-Glasses*, Phys. Rev. Lett. **56**, 1601 (1986).
- [108] A. J. Bray and M. A. Moore, *Chaotic Nature of the Spin-Glass Phase*, Phys. Rev. Lett. **58**, 57 (1987).

- [109] P. C. Hohenberg and B. I. Halperin, *Theory of dynamic critical phenomena*, Rev. Mod. Phys. **49**, 435 (1977)
- [110] P. C. Martin, E. D. Siggia and H. A. Rose, *Statistical Dynamics of Classical Systems*, Phys. Rev. A **8**, 423 (1973).
- [111] C. De Dominicis, *Dynamics as a substitute for replicas in systems with quenched random impurities*, Phys. Rev. B **18**, 4913 (1978).
- [112] H. Sompolinsky and Annette Zippelius, *Relaxational dynamics of the Edwards-Anderson model and the mean-field theory of spin-glasses*, Phys. Rev. B **25**, 6860 (1982).
- [113] J.-P. Bouchaud, L. F. Cugliandolo, J. Kurchan, and M. Mézard, *Out of equilibrium dynamics in spin-glasses and other glassy systems*, in référence [4].
- [114] L. F. Cugliandolo and J. Kurchan, *Analytical solution of the off-equilibrium dynamics of a long-range spin-glass model*, Phys. Rev. Lett. **71**, 173 (1993).
- [115] L. F. Cugliandolo and J. Kurchan, *On the out-of-equilibrium relaxation of the Sherrington-Kirkpatrick model*, J. Phys. A **27**, 5749 (1994).
- [116] L. F. Cugliandolo, J. Kurchan and L. Peliti, *Energy flow, partial equilibration and effective temperatures in systems with slow dynamics*, Phys. Rev. E **55**, 3898 (1997).
- [117] L. F. Cugliandolo and D. S. Dean, *On the dynamics of a spherical spin-glass in a magnetic field*, J. Phys. A : **28** L453 (1995).
- [118] D. S. Fisher and D. A. Huse, *Nonequilibrium dynamics of spin glasses*, Phys. Rev. B **38**, 373 (1988).
- [119] F. H. Stillinger and T. A. Weber, *Hidden structure in liquids*, Phys. Rev. A **25**, 978 (1982).
- [120] F. H. Stillinger and T. A. Weber, *Packing structures and transitions in liquids and solids*, Science **225**, 983 (1984).
- [121] B. Derrida, *Random-Energy model : Limit of a Family of Disordered Models*, Phys. Rev. Lett. **45**, 79 (1980).
- [122] J.-P. Bouchaud and A. Georges, *Anomalous diffusion in disordered media : Statistical mechanisms, models and physical applications*, Phys. Rep. **195**, 127 (1990).
- [123] B. B. Mandelbrot, *Fractals and Scaling in Finance*, Springer-Verlag, Berlin 1997.
- [124] X. Brokmann, J.-P. Hermier, G. Messin, P. Desbiolles, J.-P. Bouchaud, and M. Dahan, *Statistical Aging and Nonergodicity in the Fluorescence of Single Nanocrystals*, Phys. Rev. Lett. **90**, 120601 (2003).
- [125] J.-P. Bouchaud and D. S. Dean, *Aging on Parisi's tree*, J. Physique I (France) **5**, 265 (1995).
- [126] R. Cherrier, D. S. Dean, and A. Lefèvre, *Role of the interaction matrix in mean-field spin glass models*, Phys. Rev. E **67**, 046112 (2003).
- [127] R. Cherrier, D. S. Dean, and A. Lefèvre, *The number of metastable states in the generalized random orthogonal model*, J. Phys. A **36**, 3935 (2003).

- [128] B. Derrida, J. Vannimenus and Y. Pomeau, *Simple frustrated systems : chains, strips and squares*, J. Phys. C. **11**, 4749 (1978); J. M. Luck, M. Funke and T. M. Nieuwenhuizen, *Low-temperature thermodynamics of random-field Ising chains : exact results*, J. Phys. A. **24**, 4155 (1991); M. Weigt, R. Monasson, *Replica structure of one-dimensional disordered Ising models*, Europhys. Lett. **36**, 209 (1996).
- [129] E. Marinari, G. Parisi and J. J. Ruiz-Lorenzo, *Numerical simulations of spin glass systems*, in référence [4].
- [130] D. Sherrington and S. Kirkpatrick, *Solvable Model of a Spin-Glass*, Phys. Rev. Lett. **35**, 1792 (1975).
- [131] S. Kirkpatrick and D. Sherrington, *Infinte-ranged models of spin-glasses*, Phys. Rev. B **17**, 4384 (1978).
- [132] L Viana and A J Bray, *Phase diagrams for dilute spin glasses*, J. Phys. C **18**, 3037 (1985).
- [133] J. R. L. de Almeida and D. J. Thouless, *Stability of the Sherrington-Kirkpatrick solution of a spin glass model*, J. Phys. A **11**, 983 (1978).
- [134] G. Parisi, *Toward a Mean Field Theory for Spin Glasses*, Phys. Lett. **73A**, 203 (1979); *Infinite Number of Order Parameters for Spin-Glasses*, Phys. Rev. Lett. **43**, 1754 (1979); *The order parameter for spin glasses : a function on the interval 0-1*, J. Phys. A **13**, 1101 (1980); *A sequence of approximated solutions to the S-K model for spin glasses*, J. Phys. A **13**, L115 (1980); *Magnetic properties of spin glasses in a new mean field theory*, J. Phys. A **13**, 1887 (1980).
- [135] C. De Dominicis and I. Kondor, *Eigenvalues of the stability matrix for Parisi solution of the long-range spin-glass*, Phys. Rev. B **27**, 606 (1983).
- [136] A. J. Bray and M. A. Moore, *Replica-Symmetry Breaking in Spin-Glass Theories*, Phys. Rev. Lett. **41**, 1068 (1978).
- [137] E. Pytte and J. Rudnick, *Scaling, equation of state, and the instability of the spin-glass phase*, Phys. Rev. B **19**, 3603 (1979).
- [138] J. M. Kosterlitz, D. J. Thouless, and R. C. Jones, *Spherical Model of a Spin-Glass*, Phys. Rev. Lett. **36**, 1217 (1976).
- [139] D. J. Gross and M. Mézard, *The simplest spin glass*, Nucl. Phys. B **240**, 431 (1984).
- [140] D. Elderfield and D. Sherrington, *The curious case of the Potts spin glass*, J. Phys. C **16**, L497 (1983).
- [141] A. Erzan and E. J. S. Lage, *The infinite-ranged Potts spin glass model*, J. Phys. C **16**, L555 (1983).
- [142] D. J. Gross, I. Kanter and H. Sompolinsky, *Mean-field theory of the Potts glass*, Phys. Rev. Lett. **55**, 304 (1985).
- [143] E. De Santis, G. Parisi and F. Ritort, *On the static and dynamical transition in the mean-field Potts glass*, J. Phys. A **28**, 3025 (1995).
- [144] A. Crisanti and H.-J. Sommers, Z. Physik B **87**, 341 (1992).

- [145] A. De Martino and M. Marsili, *Replica symmetry breaking in the minority game*, J. Phys. A **34**, 2525 (2001).
- [146] T. R. Kirkpatrick and D. Thirumalai, *Dynamics of the Structural Glass Transition and the p -Spin-Interaction Spin-Glass Model*, Phys. Rev. Lett. **58**, 2091 (1987); *p -spin-interaction spin-glass models : Connections with the structural glass problem*, Phys. Rev. B **36**, 5388 (1987).
- [147] T. R. Kirkpatrick and P. G. Wolynes, *Connections between some kinetic and equilibrium theories of the glass transition*, Phys. Rev. A **35**, 3072 (1987); *Stable and metastable states in mean-field Potts and structural glasses*, Phys. Rev. B **36**, 8552 (1987).
- [148] T. R. Kirkpatrick and D. Thirumalai, *Mean-field soft-spin Potts glass model : Statics and dynamics*, Phys. Rev. B **37**, 5342 (1988); *Comparison between dynamical theories and metastable states in regular and glassy mean-field spin models with underlying first-order-like phase transitions*, Phys. Rev. A **37**, 4439 (1988).
- [149] D. Thirumalai and T. R. Kirkpatrick *Mean-field Potts glass model : Initial-condition effects on dynamics and properties of metastable states*, Phys. Rev. B **38**, 4881 (1988).
- [150] T. R. Kirkpatrick, D. Thirumalai and P. G. Wolynes, *Scaling concepts for the dynamics of viscous liquids near an ideal glassy state*, Phys. Rev. A **40**, 1045 (1989).
- [151] D. J. Thouless, P. W. Anderson, R. G. Palmer, *Solution of 'Slovable model of a spin glass'*, Phil. Mag. **35**, 593 (1977).
- [152] E. Leutheusser, *Dynamical model of the liquid-glass transition*, Phys. Rev. A **29**, 2765 (1984).
- [153] J.-P. Bouchaud, L. Cugliandolo, J. Kurchan and M. Mézard, *Mode-coupling approximations, glass theory and disordered systems*, Physica A **226**, 243 (1996).
- [154] A. Latz, *Non-equilibrium mode-coupling theory for supercooled liquids and glasses*, J. Phys. : Condens. Matter **12**, 6353 (2000).
- [155] M. L. Mehta *Random Matrices and the Statistical Theory of Energy Levels* (New York : Academic) (1967).
- [156] D. S. Dean and F. Ritort, *Squared interaction matrix Sherrington-Kirkpatrick model for a spin glass*, Phys. Rev. B **65**, 224209 (2002).
- [157] A. Crisanti and H. Sompolinsky, *Dynamics of spin systems with randomly asymmetric bonds : Langevin dynamics and a spherical model*, Phys. Rev. A **36**, 4922 (1987).
- [158] B. Derrida, H. Spohn, *Polymers on Disordered Trees, Spin Glasses, and Traveling Waves*, J. Stat. Phys. **51**, 817 (1988).
- [159] C. Itzykson and J. B. Zuber, *The planar approximation. II*, J. Math. Phys. **21**, 411 (1980).
- [160] E. Brezin and D. J. Gross, *The external field problem in the large N limit of QCD*, Phys. Lett. B **97**, 120 (1980).

- [161] M. Potters and G. Parisi, *Mean-field equations for spin models with orthogonal interaction matrices*, J. Phys. A **28**, 5267 (1995).
- [162] R. Monasson, *Structural Glass Transition and the Entropy of the Metastable States*, Phys. Rev. Lett. **75**, 2847 (1995).
- [163] A. Crisanti and F. Ritort, *Activated processes and Inherent Structure dynamics of finite-size mean-field models for glasses*, Europhys. Lett. **52**, 640 (2000).
- [164] F. Tanaka and S.F. Edwards, *Analytic theory of the ground state properties of a spin glass. I. Ising spin glass*, J. Phys. F **10**, 2769 (1980); A.J. Bray and M.A. Moore, *Metastable states in spin glasses*, J. Phys. C. **13**, L469 (1980); A.J. Bray and M.A. Moore, *Metastable states in spin glasses with short-ranged interactions*, J. Phys. C. **14**, 1313 (1981); C. de Dominicis, M. Gabay, T. Garel and H. Orland J. Physique **41**, 923 (1980); S.A. Roberts, *Metastable states and innocent replica theory in an Ising spin glass*, J. Phys. C. **14**, 3015 (1981); D.S. Dean, *On the metastable states of the zero-temperature SK mode*, J. Phys. A. **27**, L899 (1994); V.M.de Oliveira and J.F. Fontanari, *Landscape statistics of the p-spin Ising model*, J. Phys. A. **30**, 8445 (1997).
- [165] E. Gardner, *Structure of metastable states in the Hopfield model*, J. Phys. A **19**, L1047 (1986).
- [166] A. Treves and D.J. Amit, *Metastable states in asymmetrically diluted Hopfield networks*, J. Phys. A **21**, 3155 (1988).
- [167] G. Parisi and M. Potters, *Mean-field equations for spin models with orthogonal interaction matrices*, J. Phys. A **28**, 5267 (1995).
- [168] P. Chandra, L. B. Ioffe, and D. Sherrington, *Enumeration of states in a periodic glass*, Phys. Rev. B **58**, 14669(R) (1998).
- [169] E. Gardner, *Spin glasses with p-spin interactions*, Nucl. Phys. B. **257**, 747 (1985); H. Rieger, *The number of solutions of the Thouless-Anderson-Palmer equations for p-spin-interaction spin glasses*, Phys. Rev. B **46**, 14655 (1992); A. Crisanti and H. J. Sommers, Z. Phys. B **87**, 341 (1992); A. Crisanti and H. J. Sommers, *On the TAP approach to the spherical p-spin SG model*, J. Phys. I (France) **5**, 805 (1995).
- [170] M. Degli Esposti, C. Giardinà and S. Graffi, *Energy landscape statistics of the random orthogonal model*, J. Phys. A **36**, 2983 (2003).
- [171] M. Blume, *Theory of the First-Order Magnetic Phase Change in UO_2* , Phys. Rev. **141**, 517 (1966); H. W. Capel, *On the possibility of first-order phase transition in Ising systems of triplet ions with zero-field splitting*, Physica **32**, 966 (1966); M. Blume, V. J. Emery and R. Griffiths, *Ising Model for the λ Transition and Phase Separation in He^3 - He^4 Mixtures*, Phys. Rev. A **4**, 1071 (1971).
- [172] J. A. N. Filipe, A. J. Bray, and S. Puri, *Phase-ordering kinetics with external fields and biased initial conditions*, Phys. Rev. E **52**, 6082 (1995).
- [173] P. N. McGraw and M. Menzinger, *Bistable gradient networks. I. Attractors and pattern retrieval at low loading in the thermodynamic limit*, Phys. Rev. E **67**, 016118 (2003); *Bistable gradient networks. II. Storage capacity and behavior near saturation*, Phys. Rev. E **67**, 016119 (2003).

- [174] R. H. Kraichnan, *Diffusion of passive-scalar and magnetic fields by turbulence*, J. Fluid Mech. **77**, 753 (1976).
- [175] V. J. Anderson and H. N. W. Lekkerkerker, *Insights into phase transition kinetics from colloid science*, Nature **416**, 811 (2002).
- [176] S. Auer and D. Frenkel, *Prediction of absolute crystal-nucleation rate in hard-sphere colloids*, Nature **409**, 1020 (2001).
- [177] P. N. Pusey and W. van Meegen, *Phase-behaviour of concentrated suspensions of nearly hard colloidal spheres*, Nature **320**, 340 (1986).
- [178] J. Zhu, M. Li, R. Rogers, W. Meyer, R. H. Ottewill, STS-73 Space Shuttle Crew, W. B. Russel and P. M. Chaikin, *Crystallization of hard-sphere colloids in microgravity*, Nature **387**, 883 (1997).
- [179] A. J. Bray and K. Humayun, *Towards a systematic calculation of the scaling functions for the ordering kinetics of nonconserved fields*, Phys. Rev. E **48**, R1609 (1993).
- [180] G. F. Mazenko and M. Zannetti, *Growth of Order in a System with Continuous Symmetry*, Phys. Rev. Lett. **53**, 2106 (1984); *Instability, spinodal decomposition, and nucleation in a system with continuous symmetry*, Phys. Rev. B **32**, 4565 (1985); M. Zannetti and G. F. Mazenko, *Anomalous time correlations in quenched systems with continuous symmetry*, Phys. Rev. B **35**, 5043 (1987);
- [181] W. K. Kegel, *Crystallization in Glassy Suspensions of Colloidal Hard Spheres*, Langmuir **16**, 939 (2000).
- [182] P. G. de Gennes, *The Physics of Liquid Crystals*, Clarendon, Oxford, 1974.