



**HAL**  
open science

## Dynamique vitreuse sur la sphère $S^2$

Julien-Piera Vest

► **To cite this version:**

Julien-Piera Vest. Dynamique vitreuse sur la sphère  $S^2$ . Dynamique des Fluides [physics.flu-dyn]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2015. Français. NNT : 2015PA066670 . tel-01306175v2

**HAL Id: tel-01306175**

**<https://theses.hal.science/tel-01306175v2>**

Submitted on 20 Sep 2016

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

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

**THÈSE DE DOCTORAT  
DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE**

**Spécialité : Physique**

**École doctorale : “Physique en Île-de-France”**

réalisée au

**Laboratoire de Physique Théorique de la Matière Condensée**

présentée par

**Julien-Piera VEST**

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE**

Sujet de la thèse :

**Dynamique vitreuse sur la sphère  $S^2$**

soutenue le **23 novembre 2015**

devant le jury composé de :

M.	Vincent Krakoviack	Rapporteur
M.	Saïd Amokrane	Rapporteur
M.	Ludovic Berthier	Examineur
M.	Werner Krauth	Examineur
M.	Michael Joyce	Examineur
M.	Pascal Viot	Directeur de thèse
M.	Gilles Tarjus	Invité



# Table des matières

<b>I</b>	<b>Phénoménologie des liquides surfondus et transition vitreuse</b>	<b>1</b>
I.1	Fragilité dynamique . . . . .	2
I.2	Relaxation structurelle . . . . .	4
I.2.1	Fonctions intermédiaires de diffusion . . . . .	4
I.2.2	Déplacement moyen, brisure de la relation de Stokes-Einstein . . . . .	5
I.3	Propriétés thermodynamiques . . . . .	7
I.3.1	Crise entropique . . . . .	7
I.3.2	Paysage énergétique . . . . .	8
I.3.3	Scénario d'Adam-Gibbs . . . . .	10
I.4	Hétérogénéités dynamiques et ordre à longue portée . . . . .	10
I.4.1	Mise en évidence expérimentale et numérique . . . . .	11
I.4.2	Fonctions spatio-temporelles à plus de 2 points et longueur de corrélation dynamique . . . . .	13
I.4.3	Autres fonctions mettant en valeur les corrélations dynamiques . . . . .	16
I.4.4	Fonction de recouvrement et longueur "point-to-set" . . . . .	16
I.5	Modèles de transition vitreuse . . . . .	17
I.5.1	Modèles de verres de spins à interactions à $p$ -spins . . . . .	18
I.5.2	Couplage de modes (MCT) . . . . .	20
I.5.3	Modèles à contrainte cinétique . . . . .	20
I.5.4	Transition aléatoire du premier ordre (RFOT) . . . . .	21
I.5.5	Frustration et théorie des domaines limités par la frustration . . . . .	23
I.6	Dynamique vitreuse en géométrie sphérique . . . . .	27
I.6.1	Pourquoi courber l'espace? La courbure comme ingrédient pour "surfondre" un liquide. . . . .	27
I.6.2	Remarques sur la courbure comme source de frustration géométrique . . . . .	28
I.6.3	Choix de la dimension 2 . . . . .	28
I.6.4	Choix de la sphère . . . . .	29
I.6.5	Remarques sur la définition d'une limite thermodynamique . . . . .	29
I.6.6	Potentiel d'interaction . . . . .	30
<b>II</b>	<b>Etude du modèle sur la sphère <math>S^2</math>, méthode et résultats</b>	<b>31</b>
II.1	Dynamique moléculaire sur la sphère, simulations dans l'ensemble microcanonique NVE . . . . .	31
II.1.1	Equations du mouvement en coordonnées sphériques . . . . .	31
II.1.2	Algorithme euclidien . . . . .	33

II.1.3	Préparation de la configuration initiale . . . . .	36
II.2	Choix des paramètres physiques et méthode de simulation . . . . .	37
II.2.1	Valeurs physiques de référence . . . . .	37
II.2.2	Paramètres de contrôle . . . . .	38
II.2.3	Définition de la température par un tirage gaussien des vitesses . . . . .	38
II.2.4	Réajustement du moment cinétique . . . . .	39
II.2.5	Une simulation de dynamique moléculaire en pratique . . . . .	40
II.2.6	Coût numérique et optimisation du programme . . . . .	40
II.2.7	Simulations de dynamique moléculaire dans le plan euclidien $E^2$ . . . . .	41
II.3	Observables physiques . . . . .	42
II.3.1	Observables statiques . . . . .	42
II.3.2	Observables dynamiques . . . . .	44
II.4	Résultats . . . . .	46
II.4.1	Fonction de distribution de paires . . . . .	47
II.4.2	Fonction intermédiaire incohérente de diffusion . . . . .	49
II.4.3	Fragilité en fonction de la température et de la courbure . . . . .	53
II.4.4	Effet de la variation de la densité à température fixée . . . . .	54
II.4.5	Déplacement moyen et brisure de la relation de Stokes-Einstein . . . . .	55
II.4.6	Hétérogénéités dynamiques . . . . .	57
II.4.7	Effet de l'ajout de dispersité . . . . .	59
II.5	Conclusion . . . . .	60
II.6	Perspectives . . . . .	61
<b>III</b>	<b>Théorie de couplage de modes sur <math>S^2</math></b> . . . . .	<b>63</b>
III.1	Introduction . . . . .	63
III.1.1	Résultats essentiels de la MCT . . . . .	65
III.1.2	Limites de la MCT . . . . .	66
III.1.3	MCT schématique . . . . .	67
III.1.4	Discussion sur les approximations conduisant au couplage de modes . . . . .	67
III.1.5	Caractère champ moyen de la MCT . . . . .	68
III.2	Extensions de la MCT . . . . .	69
III.2.1	MCT généralisée . . . . .	69
III.2.2	MCT en milieu confiné . . . . .	70
III.3	MCT sur la sphère $S^2$ . . . . .	72
III.3.1	Pourquoi étudier la MCT sur $S^2$ ? . . . . .	72
III.3.2	Dérivation de l'équation de MCT . . . . .	73
III.3.3	Matrice de corrélation . . . . .	74
III.3.4	Dérivation de l'équation de Langevin généralisée . . . . .	75
III.4	Approximation du terme de mémoire . . . . .	76
III.4.1	Introduction . . . . .	76
III.4.2	Expression de la matrice inverse . . . . .	77
III.4.3	Expression des numérateurs . . . . .	77
III.4.4	Approximation de convolution . . . . .	78
III.4.5	Expression de $U_{\mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4, \mathbf{k}}$ . . . . .	78
III.4.6	Expression de $V_k(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2)$ . . . . .	78

III.4.7 Terme de mémoire . . . . .	78
III.4.8 Comportement asymptotique . . . . .	80
III.4.9 MCT euclidienne et limite euclidienne . . . . .	81
III.4.10 Limite euclidienne . . . . .	82
III.5 Résultats . . . . .	83
III.5.1 Facteur de structure statique . . . . .	83
III.5.2 Facteur de structure dynamique . . . . .	84
III.5.3 Remarques sur l'approximation de $M_\infty(k)$ dans le cas euclidien . . . . .	85
III.5.4 $f(k)$ en fonction de $T$ . . . . .	87
III.5.5 Estimation de la transition par comparaison aux données de dynamique moléculaire . . . . .	87
III.5.6 Discussion sur le type de transition : continue ou non? . . . . .	91
III.5.7 Comportement de $f(k)$ au voisinage de la transition, modèle schématique $F_{12}$ . . . . .	93
III.6 Conclusion . . . . .	93
<b>IV Défauts</b> . . . . .	<b>95</b>
IV.1 Rôle des défauts . . . . .	95
IV.1.1 Description des défauts sur la sphère . . . . .	95
IV.1.2 Théorie KTHNY pour décrire la transition liquide/solide à 2D . . . . .	96
IV.1.3 Construction pratique des défauts . . . . .	98
IV.1.4 Triangulation de Delaunay et tessellation de Voronoi . . . . .	98
IV.1.5 Triangulation de Delaunay en géométrie courbe . . . . .	99
IV.1.6 Contrainte topologique et conséquences sur le nombre de défauts . . . . .	99
IV.2 Colloïdes aux interfaces . . . . .	101
IV.2.1 Analogie avec les systèmes de nanoparticules . . . . .	103
IV.3 Théorie élastique continue des défauts . . . . .	104
IV.4 Propriétés statiques des défauts sur la sphère $S^2$ . . . . .	107
IV.4.1 Structures de défauts sur $S^2$ . . . . .	107
IV.4.2 Variation du nombre de défauts avec la température et la courbure . . . . .	109
IV.4.3 Distribution moyenne du nombre de voisins . . . . .	111
IV.4.4 Nombre de dislocations à basse température . . . . .	112
IV.4.5 Distribution moyenne des tailles de structures de défauts . . . . .	114
IV.5 Rôle des défauts dans la dynamique . . . . .	117
IV.5.1 Dynamique locale des défauts . . . . .	117
IV.5.2 Evolution du nombre de défauts au cours du temps . . . . .	119
IV.5.3 Relaxation par dynamique des disinclinaisons . . . . .	119
IV.5.4 Relaxation par migration de dislocations . . . . .	120
IV.5.5 Comparaison avec les simulations . . . . .	121
IV.5.6 Trajectoires . . . . .	122
IV.5.7 Déplacements moyens pondérés . . . . .	124
IV.6 Conclusion . . . . .	127

<b>V Conclusion générale</b>	<b>129</b>
V.1 Introduction et motivations . . . . .	129
V.2 Simulations de dynamique moléculaire sur la sphère $S^2$ . . . . .	130
V.3 Etude de la théorie de couplage de modes sur $S^2$ . . . . .	131
V.4 Etude des propriétés des défauts et de leur rôle sur la dynamique vitreuse	131
V.5 Perspectives . . . . .	133
<b>A Articles</b>	<b>135</b>
<b>B Algorithme de dynamique moléculaire sur <math>S^2</math></b>	<b>151</b>
B.1 Problème du transport parallèle . . . . .	151
B.2 Algorithme sphérique . . . . .	151
<b>C Détails sur la MCT sphérique</b>	<b>153</b>
C.1 Définitions et propriétés mathématiques . . . . .	153
C.1.1 Harmoniques sphériques . . . . .	153
C.1.2 Fonctions $D$ de Wigner . . . . .	153
C.1.3 Transformation d'une harmonique sphérique sous une rotation . . . . .	154
C.1.4 Polynômes de Legendre . . . . .	154
C.1.5 Symboles $3j$ de Wigner . . . . .	154
C.1.6 Calcul numérique des symboles $3j$ . . . . .	156
C.1.7 Transformée de Fourier . . . . .	157
C.1.8 Transformée de Fourier et produit de convolution . . . . .	158
C.1.9 Lien entre les transformées de Fourier euclidienne et sphérique . . . . .	158
C.1.10 Transformée de Laplace . . . . .	159
C.1.11 Fonctionnelles et dérivées fonctionnelles . . . . .	159
C.2 Propriétés physiques . . . . .	160
C.2.1 Moyenne canonique . . . . .	160
C.2.2 Moyenne d'une fonction dépendant d'une seule position . . . . .	160
C.2.3 Facteurs de structure sur la sphère . . . . .	161
C.3 Détails sur la MCT . . . . .	163
C.3.1 Calcul de $C_k(0)$ . . . . .	163
C.3.2 Expression de $U_{\mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4, \mathbf{k}} = \langle \delta \dot{\rho}_{\mathbf{k}_3}^* \delta \rho_{\mathbf{k}_4}^* \delta \dot{\rho}_{\mathbf{k}} \rangle$ . . . . .	164
C.3.3 Coefficients de $D^{-1}$ . . . . .	165
C.3.4 Réécriture de $K(k, t)$ et limite euclidienne . . . . .	166
C.3.5 Equation d'Ornstein-Zernike et approximation de convolution . . . . .	168
C.3.6 Fonction de partition grand-canonique et énergie libre . . . . .	168
C.3.7 Fonctions de corrélation totale et directe . . . . .	169
C.3.8 Equation d'OZ dans l'espace de Fourier, cas euclidien . . . . .	170
C.3.9 Equation d'OZ dans l'espace de Fourier, cas sphérique . . . . .	171
C.3.10 Relation entre $H^{(3)}$ et $c^{(3)}$ . . . . .	171
C.3.11 Approximation de convolution . . . . .	172
C.3.12 Approximation de convolution dans l'espace de Fourier, cas euclidien	172
C.3.13 Approximation de convolution dans l'espace de Fourier, cas sphérique	173

# Chapitre I

## Phénoménologie des liquides surfondus et transition vitreuse

Un *liquide surfondu* est un liquide refroidi sous sa température de cristallisation  $T_m$  sans que celle-ci n'ait lieu. Cela peut se produire par exemple lorsque la vitesse de refroidissement choisie est suffisamment importante, de l'ordre de 0.1 à 100 K/min. Afin d'éviter que le système ne cristallise, il faut empêcher qu'une fraction critique des molécules du liquide ne créent un noyau cristallin critique au-delà duquel la cristallisation devient inévitable [1]. Si la vitesse de refroidissement est suffisamment importante, cette nucléation n'a pas le temps de se produire à une température donnée et le liquide peut être surfondu.

Dans le régime liquide, le temps de relaxation typique  $\tau$  de la densité est de l'ordre de  $\sqrt{m\sigma^2/k_B T}$ , où  $m$  désigne la masse des molécules du liquide,  $\sigma$  la distance typique entre 2 molécules voisines,  $k_B$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température. Ce temps correspond à une relaxation à l'échelle moléculaire et est de l'ordre la picoseconde [2].

En dessous de  $T_m$ , le temps de relaxation du système augmente extrêmement rapidement, d'un facteur allant jusqu'à  $10^{14}$ . La température n'est abaissée que de l'ordre de 30 pourcents pour obtenir ce changement. Ce ralentissement de la dynamique peut également être décrit par une augmentation de la viscosité de cisaillement  $\eta$  qui suit celle du temps de relaxation. Lorsque le système ne relaxe plus sur le temps d'observation, il forme ce que l'on appelle un *verre*. La physique des liquides surfondus est en partie caractérisée par un ralentissement très important de la dynamique, associé à une faible variation des propriétés statiques. Un verre est un système hors équilibre (sur l'échelle de temps d'observation) dont la répartition des particules le constituant est désordonnée comme dans un liquide mais dont la réponse mécanique est élastique et dont la viscosité est comparable à celle d'un solide. C'est pourquoi on parle aussi de *liquide gelé* ou de *solide amorphe*.

Le processus de formation d'un verre est ce qu'on appelle la *transition vitreuse*. Cette expression peut prêter à confusion. En effet, il n'est pas évident a priori que le ralentissement de la dynamique qui caractérise ce phénomène soit associé à une réelle transition de phase thermodynamique. Cette question est encore ouverte aujourd'hui. Dans ce chapitre, nous présentons les propriétés dynamiques du phénomène ainsi que certaines semblant suggérer l'existence d'une transition de phase sous-jacente, puis

nous évoquons les descriptions théoriques les plus connues, dont certaines impliquent l'existence d'une telle transition. Une autre interrogation fondamentale porte sur le caractère universel ou pas de la transition vitreuse, qui s'applique à des systèmes aussi variés que les liquides moléculaires, les liquides de polymères ou encore les liquides à liaisons hydrogène. Malgré les très nettes différences de propriétés entre ces systèmes, le caractère universel de la phénoménologie associée à la transition est reconnu par une grande partie de la communauté des verres. Il semble en effet y avoir un certain nombre d'ingrédients communs à tous ces systèmes, comme nous le verrons dans ce qui suit.

## I.1 Fragilité dynamique

L'augmentation drastique du temps de relaxation dans le régime surfondu peut se décrire en introduisant une énergie d'activation effective  $E(T)$  de sorte que le temps de relaxation s'écrive

$$\tau = \tau_0 \exp \left[ \frac{E(T)}{k_B T} \right]. \quad (\text{I.1.1})$$

On observe deux comportements typiques des liquides surfondus.

- Soit  $E(T)$  ne varie pas ou peu avec  $T$  entre  $T_m$  et la température de transition vitreuse  $T_g$ , dans ce cas le liquide est dit *fort*. C'est le cas de liquides comme la silice  $\text{SiO}_2$ , et le dioxyde de Germanium  $\text{GeO}_2$ .
- Soit  $E(T)$  augmente lorsque  $T$  diminue, le liquide est alors dit *fragile*. On dit aussi parfois que la relaxation est de type *super-Arrhenius*. Les liquides organiques comme l'ortho-terphenyl ou le glycerol font partie des liquides fragiles.

L'énergie  $E(T)$  s'interprète comme une énergie d'activation que le système doit franchir afin de relaxer. Le système passe alors d'un minimum à un autre par des fluctuations thermiques, la probabilité de franchir la barrière étant reliée à l'inverse de  $\tau$ . Dans le cas des verres forts, cette barrière est liée à la brisure de liaisons covalentes permettant un réarrangement local.

Une façon de visualiser le caractère fort ou fragile d'un liquide est de représenter le logarithme du temps de relaxation  $\tau$  en fonction de  $1/T$ . Un liquide fort sera alors représenté par un segment de droite et un liquide fragile par une courbe convexe croissante. La température est en fait généralement normalisée par la température de transition vitreuse  $T_g$  à laquelle le temps de relaxation vaut de l'ordre de  $10^2$  secondes, ou la viscosité de l'ordre de  $10^{12}$  Poise. Cette température n'a pas une valeur universelle, elle dépend du système considéré mais également de la vitesse de refroidissement ou du temps caractéristique choisi. En effet, refroidir le système plus lentement conduit à un  $T_g$  légèrement plus faible [3]. Le graphe dit d'Angell [1] représente  $\log(\tau)$  en fonction de  $T_g/T$ . Sur un tel graphe, tous les liquides arrivent à un même point pour  $T_g/T = 1$ . La figure I.1 montre le graphe d'Angell de différents liquides. On remarque que la distinction liquide fort/faible n'est pas binaire puisque certains liquides ont un comportement "intermédiaire".

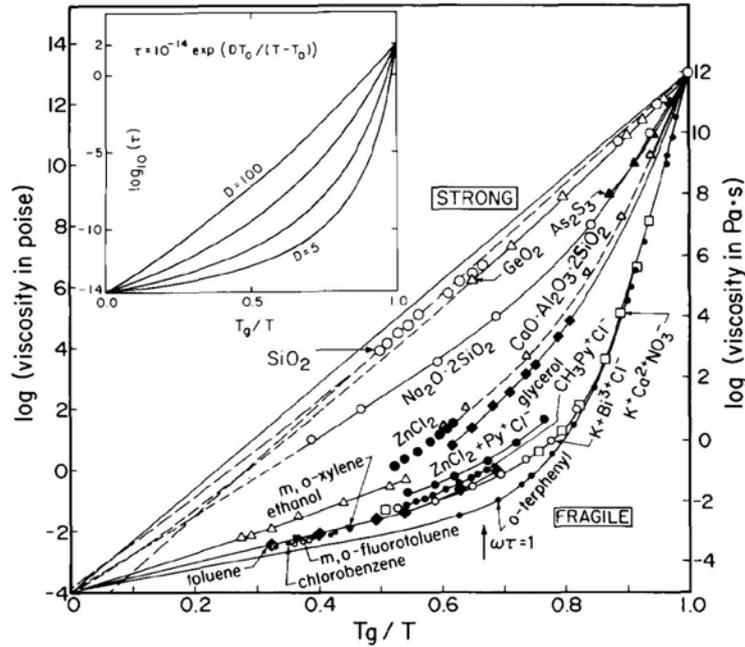


Fig. I.1 : Graphe d'Angell-Arrhenius de différents liquides. Les liquides forts sont représentés par des segments de droites.

Une forme de la relation (I.1.1) souvent utilisée pour ajuster le temps de relaxation d'un liquide surfondu est la loi de Vogel-Fülcher-Tammann (VFT)[4]

$$\tau = \tau_0 \exp \left[ \frac{DT_0}{T - T_0} \right]. \quad (\text{I.1.2})$$

Dans cette expression,  $\tau_0$ ,  $D$ , et  $T_0$  sont trois paramètres ajustables. Elle suppose une divergence de  $\tau$  à la température non nulle  $T_0$ , c'est-à-dire une brisure totale d'ergodicité où le système ne se décorrèle plus du tout au cours du temps. Le coefficient  $D$  permet de mesurer la fragilité du liquide [1]. Augmenter  $D$  dans cette relation revient à diminuer la fragilité, jusqu'à obtenir un liquide fort pour  $D \rightarrow \infty$ .

Bien que la loi de VFT soit généralement utilisée pour décrire l'évolution de  $\tau$ , d'autres lois donnent de bons ajustements, comme la loi de Bässler [5]

$$\tau = \tau_0 \exp \left[ A \left( \frac{T_0}{T} \right)^2 \right].$$

Cette loi se distingue de la loi VFT I.1.2 puisque, contrairement à cette dernière, elle ne prévoit pas de divergence de  $\tau$  à température finie. Cette différence est fondamentale puisque la question du blocage total de la dynamique à température finie se pose justement dans l'étude de la transition vitreuse.

## I.2 Relaxation structurelle

Nous avons vu que la dynamique spécifique des liquides surfondus se manifestait par l'augmentation spectaculaire du temps de relaxation et de la viscosité de cisaillement à basse température. Cette observation constitue la première caractéristique de la dynamique des liquides surfondus, mais on obtient une phénoménologie plus riche de cette dernière en considérant des fonctions de corrélation temporelles.

### I.2.1 Fonctions intermédiaires de diffusion

Plusieurs sondes peuvent être utilisées pour étudier la dynamique des liquides, sondes qui correspondent à des fonctions de corrélation temporelles différentes : relaxation diélectrique, diffusion de la lumière, résonance magnétique nucléaire, etc. Nous discuterons ici les fonctions intermédiaires de diffusion qui peuvent être obtenues expérimentalement par diffusion de neutrons et numériquement par simulations de dynamique moléculaire.

Les fonctions intermédiaires de diffusion totale  $F(\mathbf{k}, t)$  (aussi appelée facteur de structure dynamique) et "self"  $F_s(\mathbf{k}, t)$  sont liées aux corrélations des modes de densité et ont pour définition

$$\begin{cases} F(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{N} \langle \delta\rho_{\mathbf{k}}^*(0) \delta\rho_{\mathbf{k}}(t) \rangle, \\ F_s(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{N} \langle \delta\rho_{\mathbf{k}}^*(0) \delta\rho_{\mathbf{k}}(t) \rangle_s, \end{cases}$$

$N$  désignant le nombre de particules,  $\delta\rho_{\mathbf{k}}(t)$  la transformée de Fourier spatiale de la fluctuation de densité,  $\langle . \rangle$  une moyenne sur les configurations et l'indice  $s$  indiquant qu'on ne garde que la partie "self" de la fonction pour le calcul de  $F_s(\mathbf{k}, t)$ , qui tient compte uniquement du déplacement  $r_i(0, t) = |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|$  des particules. Pour des vecteurs d'onde correspondant à la distance typique entre particules, les temps de relaxation extraits de ces deux fonctions sont du même ordre. Cette fonction est accessible et souvent étudiée dans des expériences de diffusion incohérente de neutrons en jouant sur la valeur du transfert de moment entre la lumière incidente et l'échantillon [6], via sa transformée de Fourier temporelle

$$S_s(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F_s(\mathbf{k}, t) \exp(i\omega t) dt.$$

On peut en effet relier la section de diffusion par fréquence  $d^2\sigma/d\Omega d\omega$  à  $S(\mathbf{k}, \omega)$ , où  $\mathbf{k}$  désigne toujours le moment transmis, et  $\omega$  l'énergie transmise entre l'onde incidente et l'onde sortante.

La fonction  $F_s(\mathbf{k}, t)$  a pour valeur initiale  $F_s(\mathbf{k}, 0) = 1$  lorsque la corrélation est maximale puis décroît à 0 aux temps longs, traduisant ainsi une décorrélation totale des modes de densité du système. Le temps typique de décroissance  $\tau$  de  $F_s(\mathbf{k}, t)$  est donc une estimation du temps de relaxation de la structure. La définition de  $\tau$  n'est pas unique, on prend souvent le temps tel que  $F_s(\mathbf{k}, \tau) = 1/e$  [7] ou 0.1 [8], ce qui change peu son comportement en fonction de la température (le préfacteur sera différent mais pas le caractère fragile ou fort).

Dans le régime liquide, la relaxation est rapide et généralement bien décrite par une simple exponentielle. Elle correspond à des réarrangements locaux des molécules. L'entrée dans le régime surfondu est accompagnée par un changement d'allure de  $F_s(\mathbf{k}, t)$  qui présente plusieurs échelles de temps caractéristiques.

- Aux temps courts, la relaxation quasi-exponentielle a toujours lieu, le temps caractéristique de celle-ci étant du même ordre que dans le régime liquide (les réarrangements locaux ont encore lieu dans la phase surfondu).
- Aux temps intermédiaires, un épaulement voire un plateau de  $F_s$  apparaît. Celui-ci est de plus en plus marqué lorsque l'on diminue  $T$  et correspond à un quasi-blocage de la dynamique. On l'interprète généralement comme une manifestation de *l'effet de cage* : chaque particule est bloquée dans la cage formée par ses plus proches voisines qui elles-mêmes sont bloquées par les leurs et ainsi de suite. Les particules ne peuvent donc que vibrer autour d'une position moyenne, ce qui correspond à un déplacement d'une fraction de  $\sigma$ , la distance typique entre deux particules voisines. Ce régime est parfois appelé *régime  $\beta$* .
- Enfin, aux temps longs,  $F_s$  décroît du plateau vers 0. Les particules se déplacent alors sur des distances de l'ordre de  $\sigma$  ou plus, ce qui marque la sortie de leur cage. Ce régime est appelé *régime  $\alpha$* .

On ajuste souvent  $F_s$  aux temps longs par une loi de Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) [9]

$$F_s(\mathbf{k}, t) = F_0(\mathbf{k})e^{-(t/\tau(T))^{\beta(T)}},$$

où  $F_0(\mathbf{k})$  est une certaine fonction de  $\mathbf{k}$ ,  $\tau(T)$  le temps caractéristique de la relaxation  $\alpha$  et  $\beta(T)$  un paramètre tel que  $0 < \beta(T) \leq 1$ . La relaxation peut donc être décrite par une exponentielle étirée, avec un exposant  $\beta$  décroissant avec  $T$  ; sa valeur typique est de 1 (décroissance exponentielle) à haute température, et de 0.5 dans le régime très surfondu [3]. Remarquons que l'exposant  $\beta$  est associé à la relaxation  $\alpha$  (aux temps longs) et non à la relaxation  $\beta$  (aux temps plus courts), ce qui peut être source de confusion ! Deux hypothèses sont en général avancées pour expliquer cet étirement de l'exponentielle de plus en plus marqué à basse température.

La première suppose que la relaxation se fait de façon homogène dans le système et est localement en exponentielle étirée, le comportement global n'étant alors qu'une simple extrapolation à tout le système du comportement local. La seconde explication suppose à l'inverse que la dynamique est hétérogène. L'exponentielle étirée peut alors être le fruit de la superposition d'exponentielles correspondant à différentes sous-régions du système et donc à des temps caractéristiques variables. De nombreuses études expérimentales et numériques ont démontré le caractère spatialement hétérogène de la dynamique, comme nous verrons dans la section I.4.

## I.2.2 Déplacement moyen, brisure de la relation de Stokes-Einstein

Une autre grandeur dynamique étudiée en physique des liquides est le déplacement carré moyen

$$\langle r^2(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \rangle.$$

Cette grandeur présente différents comportements selon l'échelle de temps considérée, ainsi qu'un changement d'allure à l'approche de la transition vitreuse, de façon similaire à  $F_s(\mathbf{k}, t)$ .

Dans le régime liquide, cette grandeur passe d'un régime balistique  $\langle r^2(t) \rangle \propto t^2$ , qui correspond à des particules évoluant sans interactions, celles-ci étant négligeables aux temps courts, à un régime diffusif  $\langle r^2(t) \rangle \sim \alpha_d D t$ , où  $D$  désignant le coefficient de diffusion, et  $\alpha_d$  une constante numérique dépendant de la dimension (en particulier  $\alpha_3 = 6$ ).

Le passage dans le régime surfondu est marqué d'une part par une diminution de  $D$ , le système étant de plus en plus bloqué dynamiquement, et d'autre part par l'apparition d'un régime intermédiaire représenté par une inflexion de  $\langle r^2(t) \rangle$  tant que le liquide est légèrement surfondu, puis par un plateau lorsqu'il est très surfondu. Ce régime, également observé via  $F_s(k, t)$  est une manifestation de l'effet de cage décrit précédemment. Le régime diffusif reste présent aux temps longs, lorsque les particules finissent par sortir de leurs cages. Le déplacement carré moyen pour un système de Lennard-Jones bidisperse [10] est représenté sur la figure I.2.

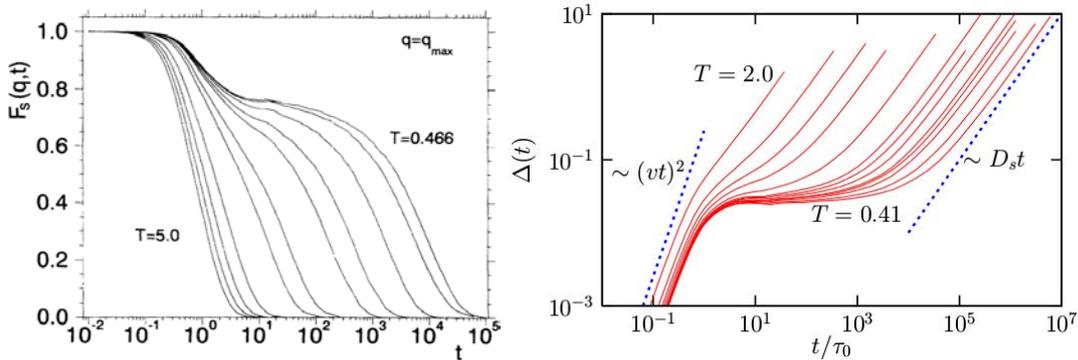


Fig. I.2 : (Gauche) Fonction  $F_s(q, t)$  pour un système de Lennard-Jones bidisperse [11]. La relaxation est exponentielle aux températures les plus élevées, dans le régime liquide. Lorsque  $T$  diminue, un épaulement marquant l'effet de cage apparaît. (Droite) Déplacement carré moyen pour le même genre de système [10]. A basse température, on observe 3 régimes, balistique aux temps courts, localisé aux temps intermédiaires en raison de l'effet de cage, et diffusif aux temps longs.

L'approche de la transition vitreuse se caractérise également par un autre phénomène. Dans le régime liquide, des expériences [3] montrent que le temps de relaxation  $\tau$  et le coefficient de diffusion  $D$  sont reliés par la relation de Stokes-Einstein

$$\frac{D\tau_\alpha}{T} \approx \text{constante}.$$

Celle-ci peut être démontrée pour une dynamique brownienne par exemple [6]. Elle n'est cependant plus vérifiée dans le régime surfondu, où  $D\tau_\alpha/T$  se met à croître

rapidement lorsque  $T$  diminue [12]. La brisure de la relation de Stokes-Einstein dans le régime surfondu signifie que le temps de relaxation  $\alpha$ , mesuré à partir de relaxations locales ou en tout ca se produisant sur des échelles spatiales faibles devant la taille du système, augmente plus rapidement avec  $1/T$  que le temps typique de diffusion, associé à des échelles spatiales grandes devant la taille typique entre particules voisines. Ainsi, cette observation marque le découplage entre les différentes échelles de relaxation, ce qui est une autre propriété typique des liquides surfondus.

## I.3 Propriétés thermodynamiques

Les caractéristiques dynamiques très particulières des liquides surfondus peuvent conduire à l'hypothèse d'une transition de phase sous-jacente. Quelles pourraient en être les signatures thermodynamiques, sachant que les fonctions de corrélation statiques de paires ne montrent aucun changement significatif?

### I.3.1 Crise entropique

L'entropie  $S_{\text{liq}}$  d'un liquide surfondu varie différemment de celle d'un solide cristallin. Considérons un système initialement liquide que l'on refroidit. Si celui-ci cristallise à  $T_m$ , son entropie  $S$  décroît discontinûment d'une valeur  $\Delta S_m$  correspondant à l'entropie de fusion. Si la cristallisation est évitée,  $S_{\text{liq}}$  continue de décroître continûment et est donc supérieure à son entropie cristalline  $S_{\text{crist}}$ . Cependant  $S_{\text{liq}}$  décroît plus vite dans un premier temps que  $S_{\text{crist}}$  car la capacité calorifique du liquide est supérieure à celle du cristal [13]. Par extrapolation du comportement dans les deux phases, il devrait donc exister une température  $T_K$ , nommée température de Kauzmann, où la différence d'entropie  $\Delta S = S_{\text{liq}} - S_{\text{crist}}$  s'annule. La température  $T_K$  est très proche de  $T_0$ , la température où  $\tau$  diverge dans la loi VFT I.1.2, pour la plupart des systèmes expérimentaux, comme l'ortho-terphenyl ou le Salol dont le rapport  $T_K/T_0$  vaut 1 au pourcent près [14]. Si cette extrapolation est correcte, cela a pour conséquence qu'en dessous de  $T_K$ , l'entropie du liquide (désordonné) devient inférieure à celle du cristal (ordonné), ce qui s'oppose évidemment à l'idée que l'on se fait de l'entropie, censée être une fonction croissante du désordre.

Cette situation problématique, qui signifierait une compensation complète de l'entropie de fusion dans le régime surfondu, est appelée *crise entropique*. En pratique ce scénario est évité grâce à la transition vitreuse qui se produit à  $T_g > T_K$ . A  $T_g$  le système se bloque dynamiquement et son entropie ne décroît presque plus avec  $T$ , évitant ainsi l'annulation de  $\Delta S$ , comme montré sur la figure I.3.

La crise d'entropie suppose donc un changement de comportement autre que dynamique à  $T_K$  (une transition de phase ?), bien que celui-ci soit évité en pratique par la "transition vitreuse" à  $T_g$ . Nous verrons que cette température joue un rôle dans certains modèles théoriques cherchant justement à dépasser une description purement dynamique des liquides surfondus.

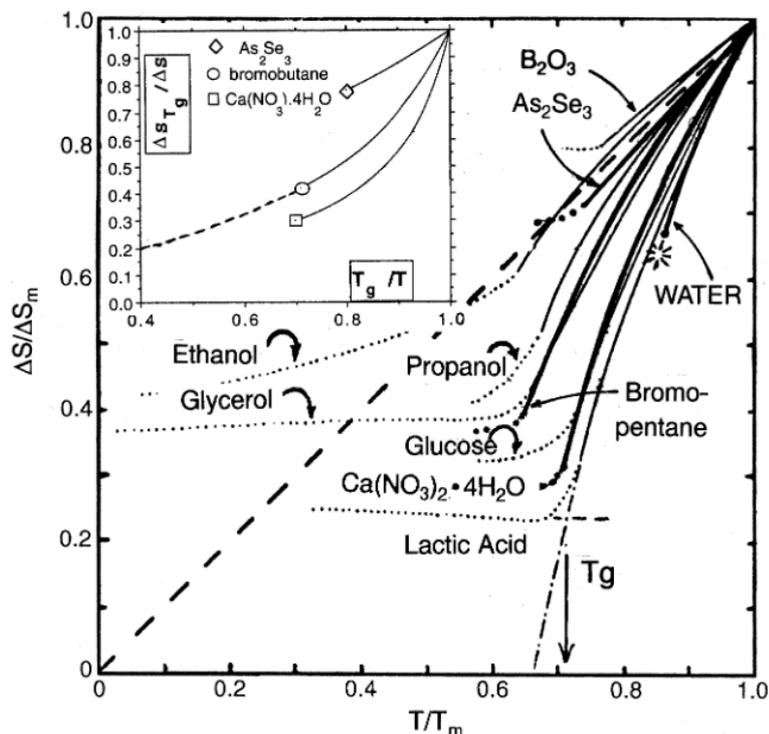


Fig. I.3 : Variation  $\Delta S$  de l'entropie entre le régime liquide et le régime cristallin adimensionnée par l'entropie de cristallisation  $\Delta S_m$ , en fonction de  $T/T_m$  où  $T_m$  est la température de cristallisation. La crise entropique est évitée à basse température.

### I.3.2 Paysage énergétique

La physique des liquides surfundus à proximité de  $T_g$  peut également être décrite à partir du concept de paysage énergétique. Cette description introduite par Goldstein [15] suit la topographie de l'énergie potentielle du système  $E_p(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ , où  $N$  est le nombre de particules et  $\{\mathbf{r}_i\}$  l'ensemble des degrés de liberté de la particule  $i$ . Cette fonction évolue donc dans un espace de dimension  $aN$ ,  $a$  étant le nombre de degrés de liberté par particule ( $a = 3$  pour un liquide atomique à 3 dimensions). Plusieurs arguments peuvent être invoqués pour justifier l'intérêt du suivi de l'énergie potentielle. Un verre est tout comme un solide stable mécaniquement, un petit déplacement d'une particule de sa position d'équilibre conduisant à un retour à cette dernière (les particules sont entièrement piégées dans leur "cage"). Ainsi, un minimum local de  $E_p$  correspond à une configuration stable du système. Au-dessus de  $T_g$ , des réarrangements locaux sur des distances supérieures à  $\sigma$  permettent au système de relaxer, ce qui se traduit par une variation importante de l'énergie potentielle des particules mobiles. Selon Goldstein, ces sauts locaux doivent conduire à une variation de l'énergie potentielle globale  $E_p$ . Dans ce cas, on peut inversement identifier ces réarrangements simplement en repérant une variation brutale de  $E_p$ .

À haute température, le système présente un paysage énergétique avec un très grand nombre de petites barrières qu'il peut franchir très facilement, ce qui est cohérent

avec l'idée d'un système relaxant très vite entre plusieurs configurations. Lorsque l'on diminue  $T$ , le nombre de minima diminue et la taille des barrières les séparant augmente, rendant la probabilité de saut d'un minimum à un autre de plus en plus faible, et donc le temps de relaxation augmente de même.

Ce changement d'allure du paysage énergétique près de  $T_g$  peut être corrélé avec la relaxation non exponentielle de  $F_s(k, t)$ . Sastry et collaborateurs ont montré par des simulations de dynamique moléculaire [7] qu'il existait une température en dessous de laquelle les barrières d'énergie entre minima commençaient à augmenter et qui correspondait à un début d'étirement de l'exponentielle.

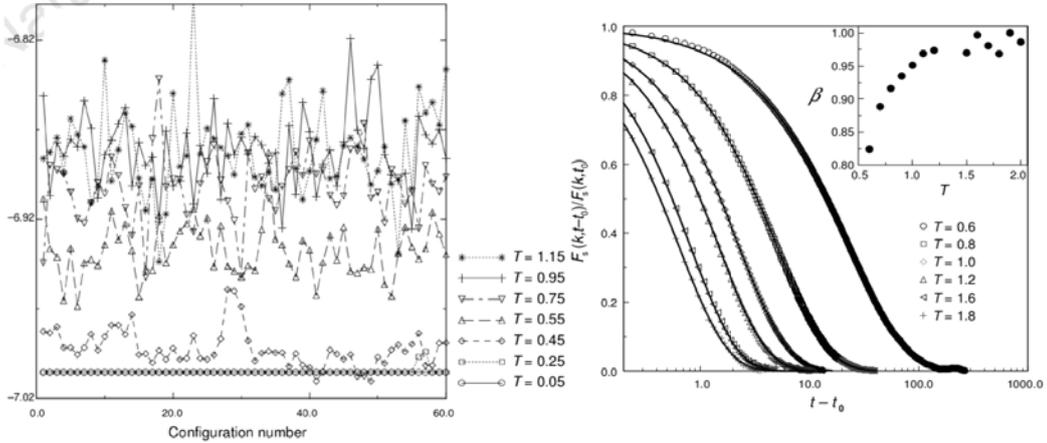


Fig. I.4 : Energie potentielle par particule (gauche), et  $F_s$  (droite), pour différentes températures. La variation du coefficient  $\beta$  en fonction de  $T$  est indiquée en petit.

Stillinger et Weber ont poussé cette approche plus loin [16] en décrivant l'espace des configurations par un ensemble de bassins, aussi appelées vallées, qui sont définies comme suit. Un bassin est un ensemble de configurations convergeant chacune vers une même configuration si l'on diminue la température vers 0 ; la présence de plusieurs configurations dans un bassin peut donc être comprise comme la conséquence d'une levée de dégénérescence sous l'agitation thermique, à comparer à une configuration de référence à  $T = 0$ . Par définition, les bassins sont tous disjoints puisqu'une configuration doit converger vers une limite unique lorsque  $T \rightarrow 0$ . La fonction de partition du système se décompose alors comme une somme sur chaque bassin  $B$  [17].

$$\begin{aligned} Z &= \sum_B \sum_{C \in B} e^{-\beta E(C)}, \\ &= \int de_B e^{N[s_c(B) - \beta e_B - \beta \Delta f(\beta, e_B)]}, \end{aligned}$$

où  $\beta = 1/(k_B T)$  désigne le facteur de Boltzmann,  $e_B$  l'énergie minimale du bassin  $B$ ,  $\mathcal{N}(e_B) = e^{N s_c(e_B)}$  la densité de bassins à l'énergie  $e_B$  et

$$\Delta f(\beta, e_B) = -\frac{1}{\beta N} \ln \sum_B e^{-\beta[E(C) - Ne_B]}$$

désigne l'énergie libre du bassin  $B$ , sous l'hypothèse que celle-ci ne varie pas entre deux bassins ayant le même  $e_B$ . Le terme  $s_c(e_B)$  s'appelle l'*entropie de configuration* d'un bassin. L'entropie de configuration totale d'un liquide surfondu correspond à la différence entre l'entropie du liquide et celle du cristal associé, à la même température. La crise entropique décrite dans la section précédente apparaît lorsque cette entropie de configuration devient nulle (c'est une façon de définir la température de Kauzmann  $T_K : s_c = 0$  à  $T = T_K$ ), c'est-à-dire lorsque le nombre de bassins dans lequel le système peut se retrouver bloqué se réduit à 1.

Cette approche en terme de paysage énergétique a l'avantage d'être assez intuitive ; le système se retrouve bloqué dans une vallée où il ne peut qu'osciller autour de la position la plus basse. Ce point de vue peut s'appliquer à divers modèles de transition vitreuse, comme les modèles à  $p$ -spins ou à contrainte cinétique [17].

### I.3.3 Scénario d'Adam-Gibbs

Il y a cinquante ans, Adam et Gibbs ont proposé un scénario phénoménologique de la transition vitreuse [18] qui a conduit à de nombreux développements par la suite. L'idée centrale de leur description est que le ralentissement visqueux observé doit être associé à des réarrangements des molécules s'effectuant sur des échelles spatiales de plus en plus grandes. Ceci s'accompagne d'une diminution du nombre d'états accessibles et donc de l'entropie de configuration correspondant à la différence entre l'entropie totale et l'entropie de vibration  $S_c(T) = S(T) - S_{\text{vib}}(T)$ . Cette séparation de l'entropie en somme de deux contributions est cohérente avec la description de Stillinger par un paysage énergétique,  $S_c(T)$  pouvant être associé au nombre de bassins dans lesquels le système peut se retrouver bloqué et  $S_{\text{vib}}(T)$  au nombre de configurations par bassin donc aux vibrations autour du minimum de celui-ci. Dans le scénario d'Adam-Gibbs, la croissance de l'énergie d'activation et la décroissance de l'entropie de configuration sont reliées par  $E(T) \propto 1/S_c(T)$ , ce qui permet d'établir un lien simple entre temps et entropie, via l'équation (I.1.1).

Cette approche phénoménologique présente l'intérêt de connecter le ralentissement très important de la dynamique à la crise entropique, et de décrire la dynamique surfondue à partir de l'entropie. Par ailleurs, l'idée que la relaxation se fait de façon collective sur des échelles croissantes à l'approche de la transition s'est imposée et a conduit au développement et à l'étude du rôle des "hétérogénéités dynamiques".

## I.4 Hétérogénéités dynamiques et ordre à longue portée

L'un des ingrédients considéré aujourd'hui comme essentiel pour comprendre la dynamique des liquides surfondus est le concept d'*hétérogénéité dynamique*. Celui-ci pourrait être relié au ralentissement visqueux très important et au comportement en exponentielle étirée de certaines fonctions de corrélation aux temps longs comme la fonction de diffusion intermédiaire incohérente  $F_s(\mathbf{k}, t)$ .

### I.4.1 Mise en évidence expérimentale et numérique

Dans le régime liquide, toutes les particules ont un déplacement moyen comparable. Cela reste-t-il vrai dans le régime surfondu ?

Des études à la fois expérimentales et numériques montrent qu'il n'en est rien sur une échelle de temps donnée, inférieure ou de l'ordre du temps de relaxation. Des simulations de dynamique moléculaire d'un système de Lennard-Jones bidisperse (la polydispersité permettant d'éviter la cristallisation) à deux et trois dimensions montrent l'existence de variations dans l'évolution spatio-temporelle du système, appelées hétérogénéités dynamiques. Donati et collaborateurs [19, 20] ont démontré dans le cas 3D l'existence de longues chaînes de particules se déplaçant sur des distances plus grandes que le reste du système [12, 21]. La figure I.5 présente les trajectoires d'un système de Lennard-Jones 2D. Les courbes sont tirées de la revue de Biroli et Berthier [10]. Les régions statiques où les particules ne se déplacent presque pas apparaissent comme des ensembles de points bien séparés tandis que les régions dynamiques sont représentées par des longues lignes qui s'entremêlent. La distribution des particules statiques change sur des temps au moins de l'ordre de  $\tau_\alpha$ , le temps de relaxation du régime  $\alpha$ . Le concept d'hétérogénéité dynamique renvoie aux corrélations spatiales observées entre les régions mobiles. L'existence d'hétérogénéités dynamiques a également été étudiée dans des modèles sur réseau comme les modèles à contrainte cinétique [17] (voir la partie I.5.3).

Le suivi du déplacement carré moyen de quelques particules montre que certaines restent fixes alors que d'autres "sautent" d'une distance de l'ordre de  $\sigma$ , la distance typique entre particules voisines, sur des temps très brefs séparés par des durées plus longues où elles sont elles aussi statiques. Le cumul de ces sauts successifs permet à certaines particules de se déplacer de plusieurs  $\sigma$  sur un temps de l'ordre de  $\tau_\alpha$ .

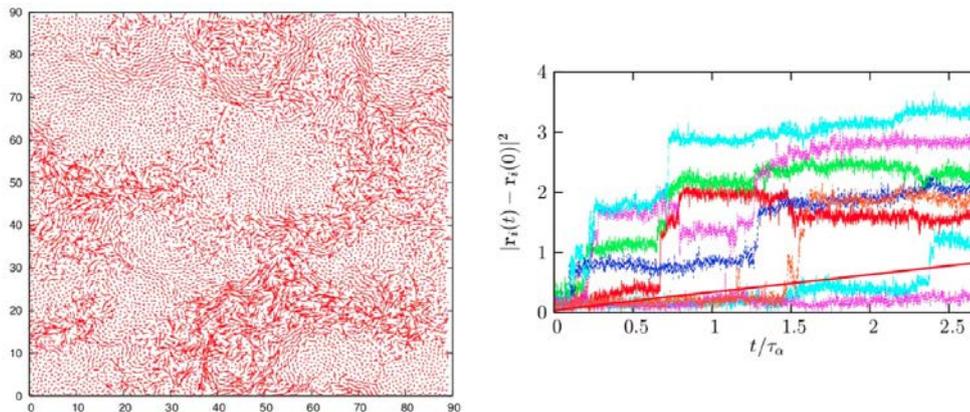


Fig. I.5 : Trajectoires de particules pour un système de Lennard-Jones bidisperse, visualisées directement (gauche), et par le biais du déplacement carré individuel (droite). Le temps est indiqué en unités du temps de relaxation  $\tau_\alpha$  du régime  $\alpha$ .

L'une des raisons de chercher à étudier la présence possible d'hétérogénéités dynamiques vient de l'observation de phénomènes de relaxation non-exponentielle [3, 22], entre autres dans des expériences de spectroscopie RMN. Ce genre d'expériences ont été

réalisées sur différents liquides surfondus fragiles comme l'ortho-terphenyl ou le glycerol par ajout de deutérium par exemple, montrant une relaxation non-exponentielle de la magnétisation près de  $T_g$  [23]. Parmi les autres techniques expérimentales montrant ce caractère non-exponentiel de la dynamique, la relaxation diélectrique [24] et la diffusion de lumière [25] sont très utilisées. Les mesures par relaxation diélectrique présentent en particulier l'intérêt de couvrir une gamme de fréquence très importante allant de  $10^{-4}$  à  $10^{11}$  Hz, correspondant à des temps typiques compris entre  $10^3$  et  $10^{-12}$  secondes. Des informations sur la dynamique dans le régime surfondu sont alors obtenues via la mesure du facteur de perte diélectrique  $\epsilon''$  que l'on représente en fonction du logarithme  $\log(f)$  de la fréquence d'excitation. Ce dernier présente un maximum en fonction de  $\log(f)$  correspondant à une fréquence  $f_{\max}$  diminuant avec  $T$  (le temps caractéristique associé augmente lorsque  $T$  diminue). La fonction de corrélation dipolaire  $\Gamma(t) = \langle \mu(0)\mu(t) \rangle / \mu^2$ , où  $\mu(t)$  désigne le moment dipolaire d'une molécule, s'ajuste par une exponentielle étirée  $\Gamma(t) = \exp[-(t/\tau)^\beta]$ , avec  $0 < \beta < 1$ . Williams et Hains trouvent  $\beta \approx 0.54$  pour un système constitué de 4.2% d'anthrone dans de l'ortho-terphenyl à des températures variant de 263 à 267.1 K [24].

La mise en évidence des hétérogénéités elles-mêmes peut se faire grâce à un procédé de type RMN. Les expériences de "RMN-4D réduites" par exemple [12, 22] permettent de sélectionner des molécules dont la dynamique de rotation reste lente pendant une durée fixée. Le schéma de ce type d'expérience est le suivant. Des molécules lentes entre les instants  $t_1$  et  $t_2 = t_1 + \Delta t$  sont d'abord sélectionnées, puis, après un temps d'attente  $t_w$ , on regarde si elles sont toujours lentes entre  $t_3 = t_2 + t_w$  et  $t_4 = t_3 + \Delta t$ . Les expériences montrent alors que près de  $T_g$  ( $T = 122 - 125K$  avec  $T_g = 117.5K$  pour du toluène [22]), les molécules restent lentes entre  $t_3$  et  $t_4$  à condition que  $t_w$  soit suffisamment faible, ce qui est une marque de la présence d'hétérogénéités. Lorsque  $t_w$  devient assez grand, les molécules initialement sélectionnées ne sont plus lentes entre  $t_3$  et  $t_4$ , ce qui est simplement une conséquence de l'ergodicité du système.

Les expériences utilisant des molécules sondes diluées dans le système étudié ont aussi permis de mettre ce phénomène en évidence par le suivi de leur dynamique de rotation [26, 27]. L'une des techniques utilisées dans ce cadre est le photoblanchiment des molécules sondes. Ces dernières, qui ont été choisies de sorte à posséder des dipôles d'absorption, sont partiellement photoblanchies à l'aide d'une lumière polarisée, ce qui a pour effet de modifier leur distribution orientationnelle. La mesure de l'intensité de fluorescence permet alors de quantifier cette distribution. En choisissant différentes profondeurs de photoblanchiment (donc en changeant la fraction de sondes photoblanchies), il est possible de montrer que le temps de corrélation orientationnel observé  $\tau_{\text{obs}}$  augmente avec cette profondeur pour certains systèmes comme l'OTP avec ajout de molécules sondes de tétracène [26] : c'est ce qui marque le caractère hétérogène de la dynamique.

Enfin, mentionnons que les mesures par microscope à effet tunnel sur des systèmes de nanoparticules ont permis de montrer des changements de forme à grande échelle, qui sont probablement le signe de phénomènes collectifs comme dans les liquides surfondus [28].

Une fois le groupement des particules mobiles en structures complexes observé, il est naturel de s'interroger sur la nature de ces groupements. Comment définir précisément ces structures, sont-elles toutes les mêmes, quel ingrédient gouverne leur taille, peut-on

relier celle-ci à la viscosité (donc au temps typique de relaxation) du liquide ?

La définition d'une structure mobile semble intuitive mais pose problème lorsqu'il s'agit de comparer plusieurs systèmes, par exemple. En effet, si l'on définit des particules mobiles comme des particules se déplaçant plus que la moyenne sur une certaine durée, de combien doivent-elles se déplacer et sur quelle durée ? Une telle définition est prise dans certaines études, entre autres pour étudier les systèmes de nanoparticules [29], mais il est souhaitable de mettre en évidence l'existence et les caractéristiques des hétérogénéités via des grandeurs définies de façon non ambiguë et mesurables expérimentalement. Le choix de telles grandeurs s'avère subtil. Les fonctions de corrélation très étudiées en physique des liquides sont les fonctions à 2 points, parmi lesquelles le facteur de structure statique  $S(q)$ .

Le facteur de structure statique ne présente pas de comportement particulier au voisinage de la transition qui pourrait indiquer la présence et la croissance de structures hétérogènes. Les autres fonctions de corrélation à 2 points, y compris  $F_s(k, t)$  qui change fortement dans le régime surfondu, ne peuvent pas non plus être reliées simplement à une longueur augmentant significativement à la transition. Il est donc nécessaire d'introduire une (ou plusieurs) fonction(s) différente(s) des fonctions de corrélation classiquement étudiées.

#### I.4.2 Fonctions spatio-temporelles à plus de 2 points et longueur de corrélation dynamique

Afin de comprendre le rôle des hétérogénéités dynamiques, il faut caractériser les corrélations dans l'état surfondu sur une certaine échelle spatiale et une certaine échelle de temps. Cela ne peut pas se faire au moyen de fonctions comme  $F_s(\mathbf{k}, t)$  et  $F(\mathbf{k}, t)$  qui caractérisent la dynamique moyenne ; il est nécessaire d'avoir recours à des fonctions de corrélation spatio-temporelles "à 3 points" et plus.

La fonction à 4 points  $G_4(\mathbf{r}, t)$  a d'abord été introduite dans le cadre du modèle à  $p$ -spins entièrement connecté et s'exprime comme suit en fonction de la fluctuation de densité  $\delta\rho(\mathbf{r}, t) = \rho(\mathbf{r}, t) - \langle\rho(\mathbf{r}, t)\rangle$  [30],

$$G_4(\mathbf{r}, t) = \langle\delta\rho(\mathbf{0}, 0)\delta\rho(\mathbf{0}, t)\delta\rho(\mathbf{r}, 0)\delta\rho(\mathbf{r}, t)\rangle - \langle\delta\rho(\mathbf{0}, 0)\delta\rho(\mathbf{0}, t)\rangle\langle\delta\rho(\mathbf{r}, 0)\delta\rho(\mathbf{r}, t)\rangle.$$

Cette fonction représente donc les corrélations spatiales des fluctuations de la fonction d'auto-corrélation temporelle de la densité  $\langle\delta\rho(\mathbf{r}, 0)\delta\rho(\mathbf{r}, t)\rangle$  (à partir de laquelle est défini le facteur de structure dynamique). Les 4 "points" intervenant dans cette fonction sont les 4 couples de positions et de temps  $(\mathbf{0}, 0)$ ,  $(\mathbf{r}, 0)$ ,  $(\mathbf{0}, t)$  et  $(\mathbf{r}, t)$ . Une valeur importante de  $G_4(\mathbf{r}, t)$  implique que si une décorrélation se produit entre 0 et  $t$  en une position donnée, le système aura également tendance à se décorréler à une distance  $\mathbf{r}$  de cette position entre les mêmes instants. À l'inverse, une valeur faible signifie qu'une décorrélation en une position donnée entre 0 et  $t$  n'a que peu d'influence sur le comportement à une distance  $\mathbf{r}$  de celle-ci, durant la même période.

Une autre fonction étudiée et directement liée à  $G_4(\mathbf{r}, t)$  est son intégrale sur l'espace, la susceptibilité

$$\chi_4(t) = \int d\mathbf{r} G_4(\mathbf{r}, t).$$

Une valeur importante de  $\chi_4(t)$  sera l'indicateur de fortes corrélations spatiales de la dynamique au temps  $t$ . La fonction  $\chi_4(t)$ , associée aux fluctuations de  $f_s(\mathbf{k}, t) = 1/N \sum_j e^{i\mathbf{k} \cdot [\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_j(0)]}$  autour de sa valeur moyenne  $F_s(\mathbf{k}, t)$ , s'écrit [30]

$$\begin{aligned} \chi_4(t) &= N \left[ \langle f_s(\mathbf{k}, t)^2 \rangle - \langle f_s(\mathbf{k}, t) \rangle^2 \right], \\ &= N \left[ \left\langle \left( \frac{1}{N} \sum_j e^{i\mathbf{k} \cdot [\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_j(0)]} \right)^2 \right\rangle - \left\langle \frac{1}{N} \sum_j e^{i\mathbf{k} \cdot [\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_j(0)]} \right\rangle^2 \right]. \end{aligned}$$

Ainsi, les fonctions  $F_s(\mathbf{k}, t)$  et  $\chi_4(t)$  désignent les moments d'ordre 1 et 2 de la fonction  $f_s(\mathbf{k}, t)$ . La première donne des informations sur la dynamique moyenne et la seconde sur les fluctuations autour de cette dynamique moyenne.

La fonction  $\chi_4(t)$  s'annule pour  $t = 0$  et à la limite des  $t$  grands, est continue, et passe donc par un maximum à un temps  $t^*$ . Des simulations de dynamique moléculaire [31, 32] et des expériences [21] près de la transition vitreuse montrent une croissance importante de ce maximum  $\chi_4(t^*)$  avec  $t^*$  de l'ordre du temps de relaxation  $\alpha$  lorsque  $T$  diminue, indiquant l'augmentation des corrélations spatiales dans la dynamique. On extrait une longueur  $\xi_4$  à partir de ce maximum qui suit le comportement de ce dernier avec  $T$ . Cette longueur typique s'interprète naturellement comme une longueur de corrélation représentant l'augmentation des hétérogénéités dynamiques à l'approche de la transition. Les simulations montrent que dans les modèles étudiés  $\xi_4$  est de l'ordre d'un peu moins de 10 fois la distance interparticule typique pour un temps de relaxation de l'ordre de  $10^5$  fois le temps de relaxation local  $\tau_0$ ; on mesure dans certaines expériences une valeur du même ordre [21]. La mesure de la fonction  $\chi_4(t)$  pour des liquides moléculaires représente un enjeu expérimental, puisqu'elle ne s'exprime pas simplement comme une fonction réponse. Une susceptibilité diélectrique non linéaire  $\chi_3(\omega)$  a pu cependant être étudiée récemment [33].

La méthode généralement utilisée pour estimer  $\chi_4(t)$  est de mesurer une autre grandeur qui la minore. Il a en effet été démontré à l'aide de l'inégalité de Cauchy-Schwartz et d'un théorème de fluctuation/dissipation [34] que  $\chi_4(t)$  vérifiait la relation

$$\chi_4(t) \geq \frac{k_B T^2}{c_P} [\chi_T(t)]^2,$$

où  $\chi_T(t) = \partial F_s(\mathbf{k}, t) / \partial T$  est une susceptibilité mesurant l'effet d'une variation de la température sur  $F_s(\mathbf{k}, t)$  et  $c_P$  est la chaleur latente par particule à pression constante. Cette borne inférieure est plus simple à estimer expérimentalement et des simulations dynamiques [35] suggèrent qu'il s'agit en fait d'une bonne approximation de  $\chi_4(t)$ . Le maximum de  $\chi_4(t)$  estimé par cette méthode doit être proportionnel au nombre de particules dynamiquement corrélées  $N_{\text{corr}}$  [36]. La figure I.6 présente l'évolution au cours du temps de  $\chi_4(t)$  pour un système de Lennard-Jones [37] ainsi que le nombre de particules dynamiquement corrélées  $N_{\text{corr}}$  [36], supposé égal à la borne inférieure en fonction de l'équation I.4.2 (ce qui explique que les valeurs les plus faibles soient inférieures à 1), en fonction de  $\tau_\alpha / \tau_0$ , pour différents systèmes expérimentaux et numériques. Le maximum de  $\chi_4$  croît bien à l'approche de la transition. Le comportement de  $N_{\text{corr}}$  est très similaire pour chacun de ces systèmes, présentant un "crossover" entre

un comportement en loi de puissance et un comportement en logarithme à un temps intermédiaire.

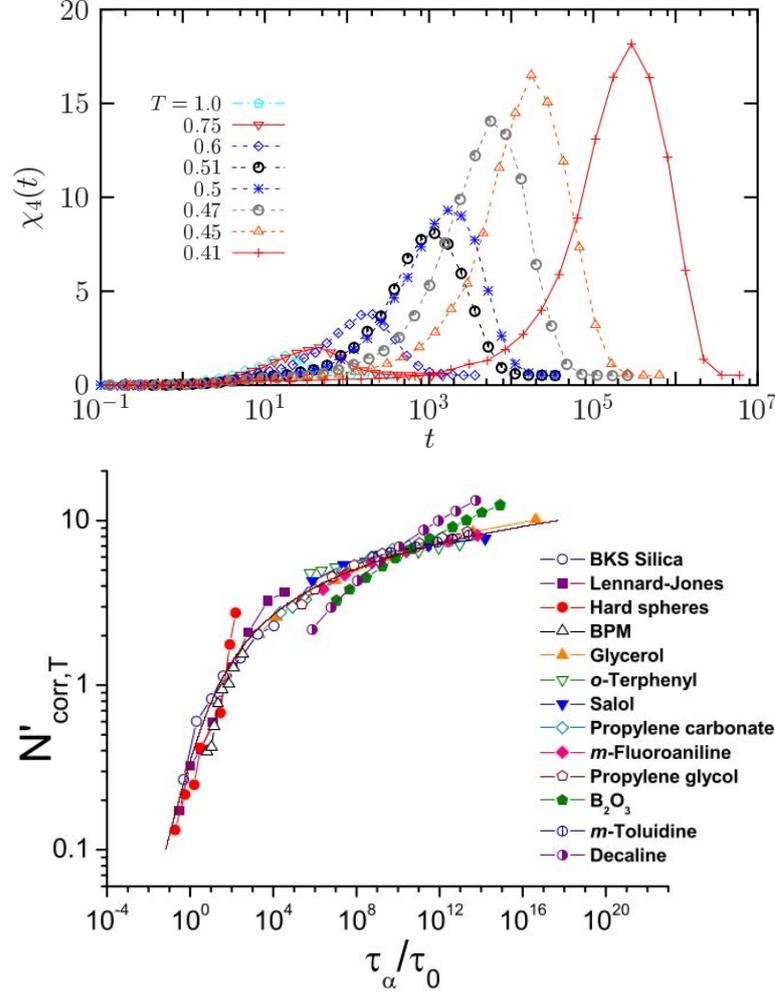


Fig. I.6 : (Haut) Evolution de  $\chi_4(t)$  à l'approche de la transition vitreuse, dans des simulations d'un système de Lennard-Jones. (Bas) Nombre de particules dynamiquement corrélées en fonction du rapport  $\tau_\alpha/\tau_0$  pour un ensemble de systèmes expérimentaux et numériques.

Il a été démontré dans le cadre de la théorie de couplage de modes (MCT) que la fonction  $G_4(\mathbf{r}, t)$  développait des corrélations à longue portée à l'approche de la température de transition  $T_c$  [38], bien que la brisure d'ergodicité de la MCT soit souvent comprise comme un phénomène local (l'effet de cage, voir le chapitre sur la MCT III). Une loi critique de la forme suivante a été obtenue pour  $\chi_4(t)$  [30]

$$\chi_4(t) \approx f(t\epsilon^c)/\epsilon,$$

pour  $\epsilon = (T - T_c)/T_c$ ,  $t$  de l'ordre du temps de relaxation  $\alpha$ ,  $c$  une constante positive et  $f$  une fonction d'échelle. Ceci conduit à  $\chi_4(t^*) \sim t^{*c}$  pour  $t^* \approx \tau_\alpha$ , et donc à

une divergence de  $\chi_4(t^*)$  à la transition puisque  $\tau_\alpha$  diverge. Dans les données de simulation, cette divergence algébrique semble être vérifiée dans un certain domaine de températures excluant les plus basses [36].

### 1.4.3 Autres fonctions mettant en valeur les corrélations dynamiques

Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, les fonctions à 4 points semblent adaptées à l'étude quantitative des hétérogénéités dynamiques. Cependant, d'autres fonctions de corrélation ont été introduites pour rendre compte de l'hétérogénéité de la dynamique à l'approche de la transition vitreuse via la croissance d'une longueur dynamique. Il est par exemple possible de perturber le système localement par un potentiel  $U(\mathbf{r})$  et de regarder sa réponse en une position donnée de sorte à définir une susceptibilité inhomogène  $\chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{q}, t)$  calculée dans le cadre de la MCT [39]. Cette susceptibilité présente un comportement critique à la transition tout comme  $\chi_4(t)$ . Nous n'entrons pas ici dans plus de détails.

### 1.4.4 Fonction de recouvrement et longueur "point-to-set"

La question de l'existence d'une longueur de corrélation statique croissant à l'approche de la transition présente un intérêt majeur, car une telle longueur serait la marque du caractère collectif du ralentissement visqueux. La communauté de la transition vitreuse s'y est particulièrement intéressée depuis une dizaine d'années. Bouchaud et Biroli ont introduit le concept de longueur "point-to-set" [38], dont il a été montré qu'elle augmentait effectivement près de la transition vitreuse [40]. Cette longueur de corrélation mesure l'effet des conditions aux bords sur la partie centrale du système de la façon suivante. En partant d'une configuration à l'équilibre  $\mathcal{C}$ , toutes les particules en dehors d'une cavité de rayon  $R$  sont gelées (ce qui brise l'équilibre). On laisse alors les particules à l'intérieur de la cavité relaxer vers une nouvelle configuration à l'équilibre  $\mathcal{C}'$ . La longueur point-to-set est définie via la fonction de recouvrement  $q_c(R)$  qui mesure la similarité entre les configurations  $\mathcal{C}$  et  $\mathcal{C}'$ . Cette fonction décroît naturellement vers une valeur de référence  $q_0$  correspondant à des configurations totalement décorrélées, à la limite des  $R$  grands où les particules figées sont repoussées loin du centre de la cavité. Dans un modèle de sphères molles, on peut montrer aux basses températures que la fonction  $q_c(R) - q_0$ , s'ajuste par une *exponentielle compressée*  $\exp[-(R/\xi)^\zeta]$  où  $\zeta \geq 1$  [40]. La longueur point-to-set est définie comme la distance typique de décroissance  $\xi$  de  $q_c(R)$ . Ainsi,  $\xi$  est une mesure des corrélations statiques entre le centre de la sphère et le volume des points en dehors de cette sphère (d'où l'appellation "point-to-set" qui signifie que l'on relie un point à un ensemble de points contrairement à ce qui est plus souvent fait où l'on relie deux ou quelques points entre eux). La figure I.7 représente  $q_c - q_0$  en fonction de  $R$  pour différentes températures. Cette courbe se décale vers la droite pour  $T$  qui diminue, indiquant une augmentation de  $\xi$ . Autrement dit, les conditions aux limites se propagent à l'intérieur du système sur des distances augmentant lorsque  $T$  diminue. On dispose donc bien d'une longueur de corrélation statique augmentant à l'approche de la transition vitreuse, ce que l'on peut interpréter comme une marque de la croissance de l'ordre statique amorphe. Il a même été démontré dans le cadre d'un modèle à  $p$ -spins que cette longueur (définie de façon analogue) devait diverger à l'approche d'une température  $T_K$  [41], ce qui est la signature d'une transition de phase.

Cependant, dans le domaine accessible aux simulations numériques, cette longueur ne croît jamais plus que d'un facteur 3 ou 4.

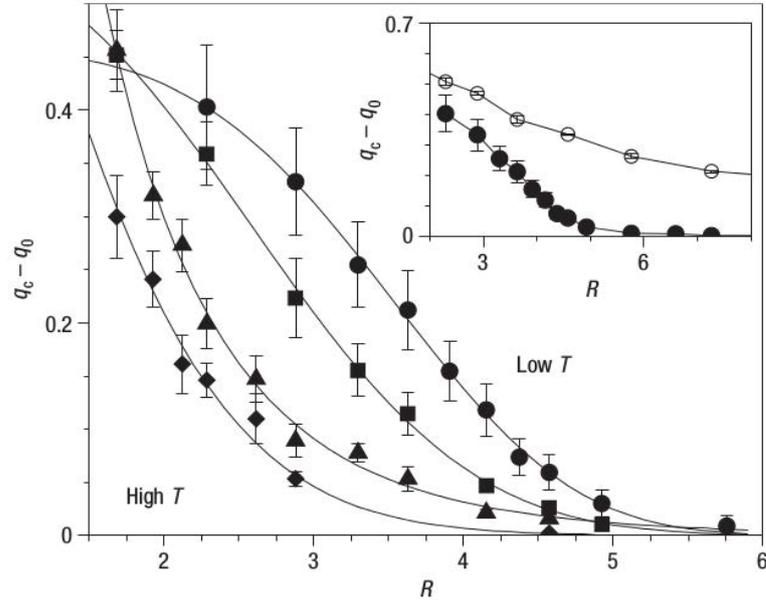


Fig. I.7 : Fonction de recouvrement  $q_c - q_0$  entre le centre de la sphère et l'extérieur en fonction de  $R$ , pour diverses températures. En encadré, cette fonction est comparée, pour la température la plus basse, à la moyenne  $Q(r) - q_0$  sur toute la sphère.

## I.5 Modèles de transition vitreuse

Les caractéristiques dynamiques de la transition vitreuse apparaissent dans de nombreux systèmes, ce qui semble en faire un phénomène universel, ou tout du moins général. C'est la raison pour laquelle de nombreuses approches développées depuis plusieurs décennies ont eu pour but de construire une théorie universelle de ce phénomène. La question de l'universalité d'une transition renvoie naturellement aux transitions de phase thermodynamiques, décrites par exemple à l'aide du groupe de renormalisation perturbatif de Wilson [42]. La recherche d'une description en termes de transition de phase conduit à plusieurs interrogations. Premièrement, la température de "transition vitreuse" est-elle clairement définie ? Comme nous l'avons vu précédemment, les expériences montrent que la température  $T_g$  correspondant à un blocage de la dynamique dépend du protocole expérimental et particulièrement de la vitesse de refroidissement, il ne peut donc pas s'agir de la température recherchée. Deuxièmement, existe-t-il une longueur de corrélation divergeant à la transition qui serait un indicateur de l'existence d'une transition du second ordre ?

Ces deux questions ont conduit à de nombreuses recherches à la fois théoriques et numériques. Plusieurs réponses ont été envisagées. Soit il y a effectivement une réelle transition à une température finie inférieure à  $T_g$ , qui pourrait par exemple

correspondre à la température de Kauzmann  $T_K$ . Le problème posé concrètement par cette hypothèse est que le ralentissement visqueux empêche précisément d'atteindre cette température que ce soit numériquement ou expérimentalement. Pour donner un ordre d'idée, dans nos simulations de dynamique moléculaire nous ne dépassons pas des échelles de temps de  $10^{-8}s$ . Une transition "idéale" pourrait aussi avoir lieu à une température supérieure à  $T_g$  mais être "évitée" dans les systèmes réels pour donner simplement un crossover dynamique, comme dans la théorie de couplage de modes et la théorie des domaines limités par la frustration. Soit aucune transition thermodynamique n'existe, en tout cas à température finie, et ce phénomène n'est pas réellement universel, mais peut mettre en oeuvre un mécanisme spécifique de relaxation, de même que la dynamique des dislocations explique la plasticité des matériaux cristallins.

L'approche sur laquelle se fonde notre travail suppose l'existence d'un ingrédient topologique empêchant la cristallisation, et appelé frustration géométrique. Nous n'abordons pas ici la théorie élastique des défauts qui n'est pas en soi directement liée à la transition vitreuse mais est un outil intéressant pour comprendre la répartition des défauts topologiques à basse température que nous observons dans la phase surfondue. Nous la décrivons donc dans le chapitre sur les défauts [IV](#).

### 1.5.1 Modèles de verres de spins à interactions à $p$ -spins

L'étude des verres de spins a conduit à une généralisation aux modèles dits à  $p$ -spins. Un tel modèle est défini par un Hamiltonien

$$H = - \sum_{i_1, \dots, i_p} J_{i_1, \dots, i_p} s_{i_1} \dots s_{i_p}, \quad (\text{I.5.1})$$

où les  $\{s_i\}$  sont des variables magnétiques et les  $\{J_{i_1, \dots, i_p}\}$  des variables "gelées". Le désordre gelé distingue les modèles de verres de spins de modèles homogènes comme le modèle d'Ising, en interdisant l'existence d'un ordre à longue portée de type ferromagnétique. Ainsi, les modèles de verres de spins sont définis via deux ensembles de variables aléatoires indépendantes, les variables magnétiques  $\{s_i\}$  et les variables d'ordre gelé  $\{J_{i_1, \dots, i_p}\}$ . Le Hamiltonien dépendant des  $\{J_{i_1, \dots, i_p}\}$ , les variables de spins sont toujours moyennées en premier (on étudie la thermodynamique du système pour une configuration du désordre avant de moyenner sur celui-ci).

La sommation dans [\(I.5.1\)](#) peut par exemple se faire sur tous les  $p$ -uplets distincts dans le cas *totalelement connecté*. Les modèles totalement connectés ont la spécificité d'être des modèles de type champ moyen, sans qu'aucune approximation ne soit nécessaire. Les modèles à  $p$ -spins ont des propriétés proches des liquides à l'approche de la transition vitreuse. Considérons par exemple le modèle à  $p$ -spins sphérique (totalement connecté) avec  $p \geq 3$ , de Hamiltonien

$$H = - \sum_{i_1 < \dots < i_p} J_{i_1, \dots, i_p} s_{i_1} \dots s_{i_p},$$

où les  $\{s_i\}$  sont des variables continues réelles avec la contrainte  $\sum_{i=1}^N s_i^2 = N$  et les  $\{J_{i_1, \dots, i_p}\}$  sont des gaussiennes indépendantes de variance  $p!/(2N^{p-1})$  [\[43\]](#). Le calcul de l'énergie libre  $F$  de ce modèle par la méthode des répliques évoquée dans la partie

précédente permet de montrer l'existence d'une transition thermodynamique à une température finie  $T_s$ . D'autre part, l'étude de la dynamique montre une brisure d'ergodicité à une autre température  $T_d > T_s$ . Entre les deux températures  $T_d$  et  $T_s$ , le modèle possède un paysage d'énergie libre complexe avec un nombre exponentiellement grand d'états métastables.

Notons que les modèles à  $p$ -spins admettent une limite intéressante pour  $p \rightarrow \infty$ , appelée *modèle à énergie aléatoire*. Ce modèle, introduit par Derrida [44, 45], a pour particularité que les niveaux d'énergie sont totalement décorrélés.

La méthode usuelle pour calculer l'énergie libre  $F = -k_B T \log Z$ , où  $Z$  est la fonction de partition, consiste à introduire  $n$  répliques du système et à remplacer le logarithme grâce à la relation  $\log x = \lim_{n \rightarrow 0} (x^n - 1)/n$  en supposant que la limite thermodynamique  $N \rightarrow \infty$  peut être intervertie avec la limite  $n \rightarrow 0$ . Notons que plusieurs problèmes d'ordre mathématique se posent déjà ; l'interversion des limites n'est pas justifiée a priori et on prend la limite  $n \rightarrow 0$  d'une variable que l'on suppose entière en introduisant les  $n$  répliques, ce qui pose un problème d'interprétation physique (rigoureusement, on effectue un prolongement analytique d'une fonction de variable entière à une fonction de variable réelle).

Supposons qu'on ait introduit  $n$  répliques  $a = 1, \dots, n$ . Le paramètre d'ordre apparaissant naturellement dans le calcul de  $F$  est la fonction de recouvrement

$$Q_{ab} = \frac{1}{N} \sum_i s_i^a s_i^b,$$

avec  $\{s_i^a\}$  les spins de la réplique  $a$ . La forme de  $Q_{ab}$  n'est pas connue a priori et il faut choisir un ansatz particulier afin d'explicitier  $F$ . Les répliques étant interchangeables, il semble raisonnable de supposer une forme à "symétrie des répliques", soit  $Q_{ab} = q_0 + (1 - q_0)\delta_{ab}$ , où  $q_0$  est fixé. Par une approximation du col, on trouve alors une solution non paramagnétique à basse température, qui malheureusement s'avère instable [46]. On résout ce problème en revenant sur l'hypothèse précédente. Pour obtenir une solution stable et non paramagnétique, on suppose alors une *brisure de symétrie des répliques* à basse température, c'est-à-dire une perte de la symétrie de  $Q_{ab}$  à partir d'une certaine température.

Il est donc nécessaire de choisir un autre ansatz pour  $Q_{ab}$ . On montre que la probabilité  $[P(q)]$  moyennée sur le désordre que deux états du système aient un recouvrement  $q$  est égale à la fraction des  $Q_{ab}$  égaux à  $q$  [43]. Cette propriété non triviale permet alors de proposer des ansatz plus subtils pour  $Q_{ab}$  en fonction de la compréhension que l'on a de l'espace des phases à basse température. L'ansatz de *brisure de symétrie des répliques à un pas* (one-step replica symmetry breaking en anglais, ou 1RSB) [47, 43] est défini par deux paramètres  $0 < q_0 < q_1 < 1$  et correspond à un espace des phases divisé en un certain nombre d'états ; deux configurations différentes auront alors un recouvrement  $q_1$  si elles appartiennent au même état et  $q_0$  sinon.

L'ansatz 1RSB conduit à la solution suivante. A haute température, seule la solution  $q_1 = 0$  existe, ce qui correspond à une phase paramagnétique. A une température  $T_s$ , une solution de verre de spins  $q_s > 0$  apparaît. Cette solution croît pour  $T < T_s$  :  $q_1 > q_s$ , et est stable contrairement à la solution précédente. Elle s'avère exacte pour le modèle à  $p$ -spins sphérique [46].

### 1.5.2 Couplage de modes (MCT)

La théorie du couplage de modes (Mode Coupling Theory, abrégé en MCT) est l'une des plus célèbres pour décrire la transition vitreuse d'un point de vue dynamique. L'idée de cette théorie est de dériver une équation vérifiée par une fonction de corrélation dynamique telle le facteur de structure  $F(k, t)$  à partir d'une équation de Langevin généralisée, via un ensemble d'approximations plus ou moins contrôlées. La MCT prévoit une brisure totale d'ergodicité à une certaine température (ou une densité) critique, en raison d'interactions non linéaires entre modes de densité. Le comportement prévu au voisinage de ce point est similaire à ce qui peut être observé dans nombre de simulations et d'expériences mais dans un domaine de température bien au-dessus de la transition vitreuse  $T_g$  empirique. La transition prédite est purement dynamique et n'est a priori pas reliée à un changement particulier de la structure. La MCT a par ailleurs des liens avec les modèles à  $p$ -spins pour  $p \geq 3$ . Nous n'entrons pas ici plus en détails dans cette théorie puisque le chapitre entier III y est entièrement consacré : il commence par une description générale puis présente la MCT en géométrie sphérique.

### 1.5.3 Modèles à contrainte cinétique

La spécificité des modèles à contrainte cinétique (Kinetically constrained models, abrégé en KCM) est de s'appuyer sur le concept de facilitation dynamique, à savoir l'idée que la dynamique locale du système est facilitée par celle de l'environnement local [17]. Fredrickson et Andersen sont les premiers à avoir introduit cet ingrédient dans le cadre des modèles de spins sur réseau [48] ; celui-ci a ensuite été utilisé dans nombre de modèles, dont le modèle East [49]. La "mobilité" d'un spin dans ce genre de modèles correspond à son orientation. Considérons un ensemble de spins sur un réseau à  $N$  sites, de dimension  $d$ . A chaque site  $i$  on associe un nombre  $n_i \in \{0, 1\}$  avec  $n_i = 0$  si le spin est vers le bas et  $n_i = 1$  s'il est vers le haut. La variable de spin associée à  $n_i$  est  $s_i = 2n_i - 1 \in \{-1, 1\}$ . Le Hamiltonien type de ce genre de modèles s'écrit

$$H = -J \sum_{\langle i, j \rangle} s_i s_j + K \sum_i n_i, \quad (\text{I.5.2})$$

avec  $J$  et  $K$  des constantes. Le premier terme représente l'interaction d'Ising classique et le second un terme de type "champ magnétique". Souvent, on élimine le premier terme pour la raison suivante : le régime vitreux qu'on cherche à étudier est caractérisé par une faible concentration  $c$  de spins "up", or le second terme de (I.5.2) suffit pour obtenir cet effet.

La condition de facilitation dynamique de Fredrickson et Andersen est qu'un spin  $s$  ne peut se retourner que si au moins un nombre  $f$  de ses plus proches voisins sont dans l'état mobile ( $n_i = 1$ ). Cette classe de modèles est appelée *modèles d'Ising facilités* (noté  $f, d$ -SFM pour une dimension  $d$  et un paramètre de facilitation  $f$ ). Une façon de représenter la dynamique du système est d'écrire l'équation maîtresse pour la probabilité  $p(\mathbf{n}, t)$  que le système soit dans la configuration  $(n_1, \dots, n_N)$ , dont la forme générale est la suivante [17]

$$\frac{\partial p(\mathbf{n}, t)}{\partial t} = \sum_{\mathbf{n}'} w(\mathbf{n}' \rightarrow \mathbf{n}) p(\mathbf{n}', t) - \sum_{\mathbf{n}} w(\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{n}') p(\mathbf{n}, t),$$

où  $w(\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{n}')dt$  désigne la probabilité que le système saute de  $\mathbf{n}$  vers  $\mathbf{n}'$  pendant l'intervalle de temps  $dt$ . La facilitation dynamique intervient via la forme de  $w(\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{n}')$ ; si l'on note  $f_i$  le nombre de plus proches voisins de  $i$  qui sont dans l'état "up", le taux de retournement pour le site  $i$  dans le modèle de Fredrickson Anderson s'écrit

$$w(n_i \rightarrow 1 - n_i) = f_i(f_i - 1) \dots (f_i - f + 1)w_0,$$

avec  $w_0$  le taux de saut sans facilitation, qui peut par exemple être donné par la loi de Metropolis. Cette expression est choisie de sorte que  $w(n_i \rightarrow 1 - n_i)$  soit strictement positif pour  $f_i \geq f$  et nul sinon. Le saut n'est donc permis qu'au-dessus de la valeur seuil  $f$ . L'intérêt d'ajouter cet ingrédient est le suivant. Le second terme dans le Hamiltonien (I.5.2) tend à faire converger  $\langle n_i \rangle$  vers 0 lorsque  $T \rightarrow 0$ , c'est-à-dire à aligner tous les spins vers le bas. La condition de facilitation s'oppose à cet effet de façon d'autant plus importante que  $f$  est grand; les spins "up" se comportent alors comme des défauts évoluant essentiellement dans un bain de spins "down". Le modèle East [49] est une variante en dimension  $d = 1$  où un spin peut se retourner uniquement si son voisin de gauche est "up". Le comportement de la dynamique pour les modèles  $f, d$ -SFM est variable suivant  $f$ .

Pour  $f = 1$ , les défauts diffusent individuellement avec une constante de diffusion de l'ordre de la concentration  $c$  de défauts. Le temps de relaxation, défini comme le temps typique au bout duquel deux défauts se rencontrent, est alors

$$\tau \sim l^2/D \sim e^{(1+2/d)\beta},$$

où  $l \sim 1/c^{1/d}$  est la distance typique entre défauts. Le système se comporte donc comme un vert fort.

Inversement, pour  $f \geq 2$ , la relaxation fait intervenir des effets collectifs. En effet, un défaut isolé (un spin up) n'est alors par définition pas capable de faciliter le retournement d'un spin down voisin; il faut d'abord qu'au moins un autre spin up puisse se retrouver dans le voisinage du premier, ce qui ne peut se produire que grâce à d'autres spins up, et ainsi de suite. On trouve alors une relaxation de type super-Arrhenius, ce qui est cohérent avec l'idée que la coopérativité est essentielle pour contrôler la fragilité d'un verre. Le modèle East présente aussi une dynamique collective simple à comprendre et conduisant à ce genre de comportement. En effet, si l'on considère deux spins up séparés par un certain nombre de spins down, comme illustré sur la figure I.8 (gauche), celui de droite ne pourra relaxer qu'une fois que tous les spins down entre ceux-ci auront successivement été retournés, de gauche à droite. Le temps de relaxation typique du modèle East est  $\tau \sim e^{A/T^2}$  avec  $A$  une constante. La figure I.8 (droite) montre le diagramme d'Angell pour différents modèles  $f, d$ -SFM. Ces graphes sont tirés de la revue [17]. On retrouve également certaines propriétés des fonctions de relaxation typiques des liquides surfondus. Plus particulièrement, ces modèles permettent une description à la fois intuitive et détaillée des hétérogénéités dynamiques [50].

#### I.5.4 Transition aléatoire du premier ordre (RFOT)

La théorie de la "transition aléatoire du premier ordre" (Random first order transition, RFOT), expression introduite par Kirkpatrick, Thirumalai et Wolynes [51, 52] consiste

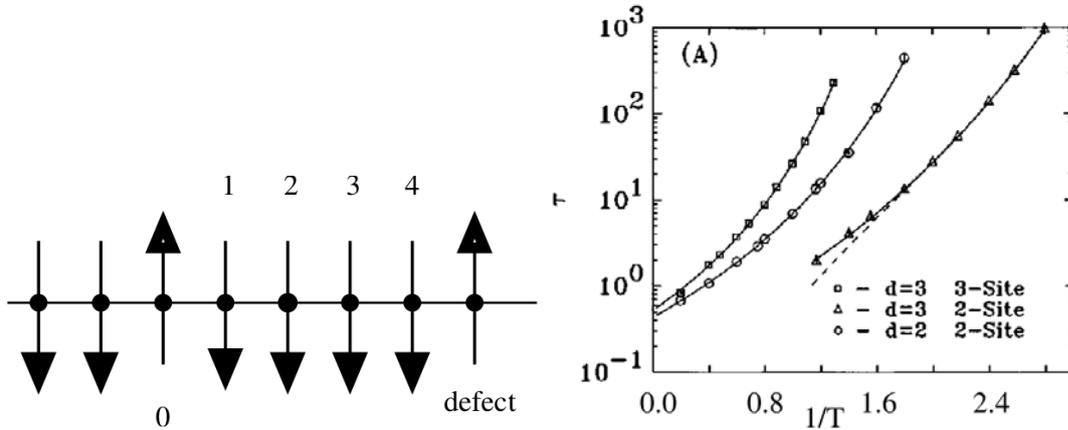


Fig. I.8 : (Gauche) Une configuration du modèle East. Le spin 0 peut activer successivement les spins 1 à 4; une fois que le 4 est retourné, il peut retourner le spin le plus à droite vers le bas. (Droite) Temps de relaxation pour différents modèles  $f, d$ ,  $f = d = 2$ ,  $f = d = 3$  et  $f = 2, d = 3$ . Le comportement est de type super-Arrhenius.

en une tentative de regrouper des approches différentes et développées indépendamment les unes des autres en un scénario (champ moyen) cohérent : la description d'Adam-Gibbs, la théorie des verres de spins et le couplage de modes. Décrivons ce scénario dans le cadre des modèles à  $p$ -spins où  $p \geq 3$  lorsque la température est abaissée. Tout d'abord, une brisure d'ergodicité se produit à une température  $T_d$ , le système se retrouvant bloqué dans un état choisi parmi un grand nombre d'états métastables  $\mathcal{N}$ , ayant une certaine distribution aléatoire en énergie libre. Cette transition dynamique a les mêmes caractéristiques que la transition de la théorie de couplage de modes.

Si l'on continue de diminuer la température, le nombre d'états métastables diminue de même et donc l'entropie de configuration  $s_c = 1/N \log \mathcal{N}$  également. A une certaine température  $T_s < T_d$ ,  $s_c$  s'annule, conduisant à une phase de verre de spins. La transition est du premier ordre en terme du paramètre d'ordre  $\alpha$  caractérisant la localisation du système [53];  $\alpha$  passe de 0 (régime liquide, non localisé), à une valeur positive (régime localisé), à  $T_s$ . Dans le même temps, il y a divergence d'une longueur de corrélation. La température  $T_s$  a été appelée température de transition aléatoire du premier ordre; elle est analogue à la température de Kauzmann  $T_K$  introduite pour résoudre le problème de la crise entropique.

Wolynes et collaborateurs ont proposé un raffinement vis-à-vis de ce scénario champ moyen où le système est indéfiniment bloqué dans un état en dessous de  $T_d$ , grâce au concept de *gouttelette entropique*, fondé sur des arguments phénoménologiques [54]. L'idée est la suivante : les interactions dans un système réel sont finies, ce qui conduit à des barrières d'énergie finies entre les états métastables pour  $T \leq T_d$ . Ainsi, le système peut passer en temps fini d'un état à un autre et il n'y a plus de brisure d'ergodicité totale à  $T_d$ . Les réarrangements du système se produisent alors par nucléation de sous-domaines en raison de l'existence d'une entropie de configuration non nulle, qui autorise un sous-domaine à être dans un état métastable ou un autre.

L'énergie libre d'un sous-domaine de rayon  $R$  est de la forme  $\sim Ts_c R^d/d$ , où  $s_c$  est l'entropie de configuration par unité de volume, et  $d \geq 2$  la dimension, tandis que le coût en énergie libre pour former la surface du domaine est  $\sim \sigma R^{d-1}$ , avec  $\sigma$  la tension de surface. En minimisant la différence des deux par rapport à  $R$ , on trouve une taille typique  $R^* \sim (d-1)\sigma/(Ts_c)$ , et une énergie libre associée  $F^* \sim Ts_c R^{*d}/d \propto (T - T_s)^{1-d}$ , si  $s_c \propto T - T_s$  au voisinage de  $T_s$ . Si l'on suppose que la relaxation du système est dominée par cette énergie libre (on effectue un raisonnement similaire dans le cadre de la théorie des domaines limités par la frustration), on trouve alors un comportement fragile.

Pour une vision plus détaillée de la RFOT, on pourra se reporter à la revue de Lubchenko et Wolynes [53]. Mentionnons également qu'il a récemment été montré que le scénario de champ moyen de la théorie RFOT s'appliquait au fluide de sphères dures en dimension  $d$  infinie [55].

### I.5.5 Frustration et théorie des domaines limités par la frustration

#### Frustration géométrique et cristallisation évitée

La frustration est un concept essentiel en matière condensée, qui nous intéresse tout particulièrement car il est à la base du modèle que nous étudions. Un système frustré est caractérisé par l'impossibilité pour l'ordre local préféré de se propager globalement. Cette définition est a priori assez formelle et nécessite d'être précisée suivant le cadre dans lequel on se place.

Le concept de frustration a d'abord été introduit par Toulouse en 1977 dans le cadre de systèmes de spins sur réseau [56, 57]. L'idée est que les contraintes empêchent tous les spins voisins d'adopter une configuration où chaque lien entre voisins serait d'énergie minimale. Cela peut se comprendre facilement en considérant des interactions antiferromagnétiques de spins d'Ising sur réseau triangulaire : les spins d'un triangle ne peuvent pas satisfaire la condition de minimisation de l'énergie pour chaque lien, à savoir que les deux voisins du lien soient de signe opposé. La condition ne peut être vérifiée que pour deux des trois liens, comme illustré sur l'image de gauche de la figure I.9 où le lien rouge correspond à une interaction d'énergie maximale.

Les verres de spins sont un autre exemple de système frustré, les coefficients  $J_{ij}$  d'interaction entre spins étant imposés aléatoirement (ce sont des variables gelées) et donc ne correspondant pas à une interaction préférée entre  $i$  et  $j$ . Une autre façon d'introduire de la frustration dans un modèle de spins sur réseau est d'ajouter un terme antiferromagnétique à longue portée (par exemple Coulombienne) s'opposant à l'ordre local préféré qui est ferromagnétique, comme dans le modèle décrit dans la partie suivante [58, 59, 60].

Si la frustration est imposée par la structure même de l'espace dans lequel le système évolue, on parle de *frustration géométrique*. Un système monodisperse à 3 dimensions interagissant via un potentiel de paire présente par exemple de la frustration géométrique. L'ordre local préféré varie alors selon le nombre d'atomes considérés. Pour 4 atomes, il est simple de vérifier que l'ordre local préféré correspond à un tétraèdre régulier aux sommets duquel se trouvent les atomes. Cependant cet ordre ne prévaut pas à une échelle supérieure. Si l'on considère 13 atomes, l'ordre local favorisé

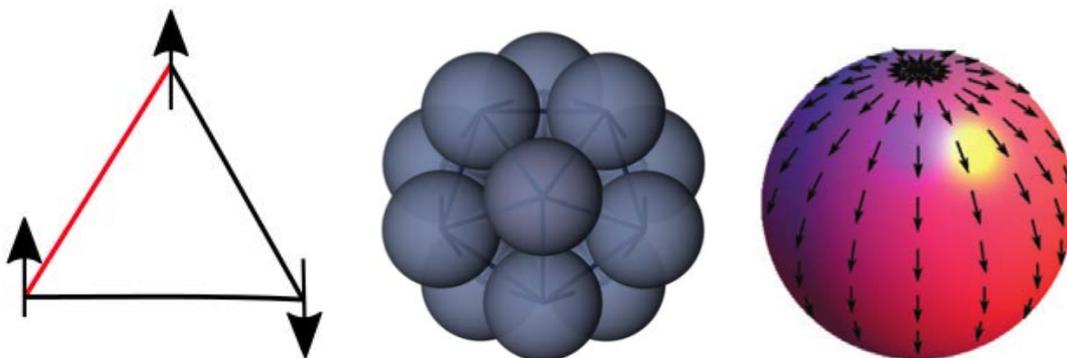


Fig. I.9 : Exemples de systèmes frustrés. (Gauche) Trois spins aux sommets d'un triangle ayant des interactions ferromagnétiques. (Milieu) Structure icosaédrique constituée de particules identiques à  $3D$ , qui ne correspond pas à la structure privilégiée pour 4 particules. (Droite) Système de molécules nématiques représentées par des vecteurs à la surface d'une sphère; le champ de vecteurs doit s'annuler en au moins deux points (deux exactement en l'occurrence).

correspond alors à un icosaèdre où l'un des atomes est entouré des 12 autres. La structure formée de l'atome central et de 3 des voisins eux-mêmes plus proches voisins est alors un tétraèdre irrégulier : la distance entre l'atome central et ses voisins est inférieure à la distance entre les voisins [60, 61]. Ceci est illustré sur l'image du milieu de la figure I.9. Une façon simple de concevoir la frustration géométrique est par la présence de "trous" entre les voisins de la particule centrale : si l'on se figure les atomes comme des sphères dures, ceux-ci ne peuvent être tous tangents à leurs voisins. L'ordre icosaédrique n'est pas compatible avec les structures cristallines ; c'est la marque de la frustration géométrique. Un autre exemple de système frustré géométriquement est celui de molécules nématiques à la surface d'une sphère, dont la direction est tangente à la sphère. On peut voir ce système comme un champ de vecteurs tangents à la sphère, qui en raison du théorème de Poincaré-Hopf doit nécessairement s'annuler en deux points au moins (la frustration correspond alors à cette condition inviolable) ; ceci est illustré sur le graphe de droite de la figure I.9, tirée d'une revue de Bowick et Giomi [62].

Sur le plan euclidien, un système monodisperse est en revanche non frustré. L'ordre local est de type hexagonal, chaque atome étant entouré de 6 voisins, et peut se propager à tout le système. Dans l'état fondamental, chaque particule est entourée de 6 voisins. La topologie n'induit pas de "trous" dans le système. Il existe plusieurs façons d'induire de la frustration à 2 dimensions. L'une, fréquemment choisie pour étudier la dynamique vitreuse à 2D est d'introduire de la polydispersité. En considérant un système constitué de particules de plusieurs types il est possible d'éviter la cristallisation : c'est l'exemple du mélange polydispense de disques durs étudié par Tanaka et collaborateurs [63, 64].

### Théorie des domaines limités par la frustration

La *théorie des domaines limités par la frustration* ("Frustration-limited domains", FLD) a été introduite il y a 20 ans environ par Kivelson et collaborateurs [58, 59]. Présentons brièvement les postulats de cette approche.

La frustration est quantifiée par un paramètre  $Q$ , qui vaut 0 dans l'état de référence non frustré. Pour  $Q = 0$ , le système subit une transition du second ordre à  $T^*$  (ou faiblement du premier ordre) vers une phase ordonnée. Pour  $Q > 0$ , cette transition est strictement évitée; on peut alors définir une longueur de corrélation statique  $L^*$  qui caractérise la distance typique au-delà de laquelle l'ordre est rompu à cause de la frustration. Cette longueur doit diverger lorsque  $Q \rightarrow 0$ . Elle entre en compétition avec la longueur de corrélation  $\xi$  pour le système non frustré, qui diverge en loi de puissance avec  $\epsilon = (T^* - T)/T^*$ . La longueur de corrélation en présence de frustration ne peut excéder  $L^*$ , la frustration est donc un facteur limitant l'extension de l'ordre statique.

Pour  $Q > 0$ , le système ne peut passer dans une phase totalement ordonnée à basse température en raison de la frustration; il se divise à l'équilibre en un ensemble de domaines ordonnés de taille caractéristique  $L^*(T)$  [65]. A une température  $T_{\text{DO}} < T^*$ , il subit une transition de phase du premier ordre vers une phase appelée *crystal ordonné de défauts*, cette transition étant observée à condition que la transition vitreuse ne se produise pas d'abord, c'est-à-dire que  $T_g < T_{\text{DO}}$  [66, 67].

Ce scénario est décrit de façon phénoménologique par le biais de l'énergie libre de chaque domaine de taille  $L$ , dont la forme est donnée par [60]

$$F(L, T) = \sigma(T)L^2 - \phi(T)L^3 + s(T)L^5,$$

où le premier terme désigne l'énergie libre de surface nécessaire à la formation d'un domaine, le second est le gain en énergie libre dû à l'extension de l'ordre cristallin sur tout le domaine, et le troisième est un coût rendant compte de l'impossibilité de paver tout l'espace avec cet ordre à cause de la frustration. On détermine alors la taille typique des domaines par minimisation de l'énergie libre  $L^*(T) \sim (\sigma(T)/2s(T))^{1/3}$ . La tension de surface  $\sigma(T)$  et la densité volumique  $\phi(T)$  se comportent simplement en fonction de la longueur de corrélation  $\xi$  du système non frustré  $\sigma(T) \sim \xi^{-2}$ ,  $\phi(T) \sim \xi^{-3}$ . En revanche le coefficient  $s(T)$  est en principe inconnu [60].

Pour caractériser la dynamique du système, il ne suffit pas d'avoir des informations sur sa répartition statique, il est nécessaire de comprendre le procédé permettant au système de relaxer. La FLD explique la relaxation par un réarrangement des domaines. Il s'agit alors d'estimer la barrière d'énergie à franchir pour permettre ce réarrangement. L'énergie d'activation du système est la somme de deux termes [67]  $E(T) = E_{\text{HT}} + \Delta E(T)$ , où  $E_{\text{HT}}$  est l'énergie d'activation à haute température et dont on suppose qu'elle ne varie pas avec  $T$  (on cherche en effet ici à expliquer un éventuel comportement de type super-Arrhenius par la dynamique des domaines), et  $\Delta E(T)$  est la barrière à franchir pour réarranger les domaines. Cette dernière est nulle pour  $T \geq T^*$ , et sinon est de l'ordre de  $\Delta E(T) \sim \sigma(T)L^*(T)^2$ . Pour  $T < T^*$ , la dépendance en  $T$  est alors de la forme [60]

$$\Delta E(T) = Bk_B T^* \left( \frac{T^* - T}{T^*} \right)^\psi, \quad (\text{I.5.3})$$

où  $\psi$  est un exposant obtenu par ajustement sur des données expérimentales ; une bonne estimation est  $\psi \approx 8/3$ . L'énergie d'activation totale croît donc lorsque  $T$  diminue en dessous de  $T^*$ , rendant compte du caractère fragile de certains liquides. Cette forme donne un bon ajustement sur les données expérimentales de nombreux liquides, dont le glycérol et l'ortho-terphenyl, comme le montre la figure I.10, reprise de la revue [60].

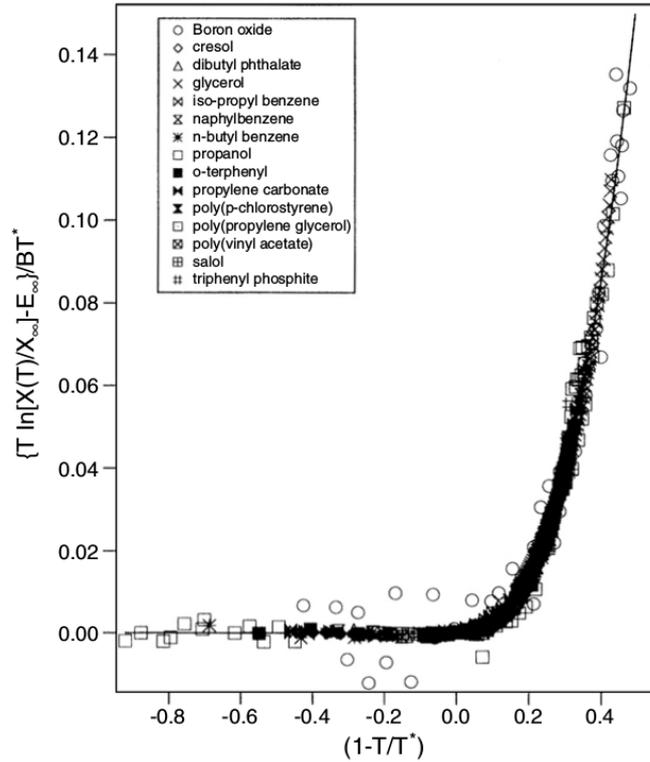


Fig. I.10 : Données expérimentales pour la barrière  $\Delta E(T)$  de divers liquides en fonction de  $(T^* - T)/T^*$ , la ligne continue correspondant à l'ajustement par la loi (I.5.3) avec  $\psi = 8/3$ .

Un type de modèle auxquels peuvent s'appliquer les concepts de frustration et de cristallisation évitée, est un modèle de spins avec une interaction ferromagnétique à courte portée tendant à aligner les spins, à laquelle on ajoute une interaction antiferromagnétique Coulombienne à longue portée, représentant la frustration. Le Hamiltonien d'un tel modèle, en dimension 3, est de la forme [58]

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j + \frac{1}{2} Q \sum_{i \neq j} \frac{\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|},$$

où  $J$  et  $Q$  sont des constantes telles que  $Q \ll J$  car on se restreint au cas des faibles frustrations permettant un développement de l'énergie libre en puissances de  $Q$ . Une transition vers une phase ferromagnétique se produit à une température  $T^*$  pour  $Q = 0$ , celle-ci ne se produisant plus dès que  $Q > 0$ . La frustration géométrique est mesurée par la valeur de  $Q/J$ . Ce modèle a été étudié analytiquement et numériquement dans le cas 3D par Viot, Tarjus et Grousson [68, 69].

## I.6 Dynamique vitreuse en géométrie sphérique

Nous introduisons ici le modèle que nous avons étudié, via des simulations numériques de dynamique moléculaire et par la théorie de couplage de modes. Notre approche s'appuie sur la frustration géométrique, décrite dans la partie précédente. En partant d'un système à deux dimensions non frustré, nous introduisons de la frustration en courbant l'espace dans lequel le système évolue.

### I.6.1 Pourquoi courber l'espace? La courbure comme ingrédient pour "surfondre" un liquide.

L'un des problèmes essentiels de la transition vitreuse est de comprendre quel(s) ingrédient(s) est (sont) responsable(s) de la transition vitreuse. L'idée derrière notre approche est d'introduire un paramètre de contrôle supplémentaire permettant non seulement d'éviter la cristallisation et donc de "surfondre" le système, mais également de jouer sur les propriétés du liquide "surfondu" ainsi obtenu.

En courbant de manière homogène un espace plan initialement euclidien, dans lequel évolue un système monoatomique, on induit une frustration de l'ordre local préféré. Ce dernier, hexatique ou hexagonal, correspond à un arrangement autour d'un atome avec une symétrie d'ordre 6. La courbure a pour effet de rompre l'ordre hexatique ou hexagonal et d'empêcher la propagation de cet ordre à longue portée. On peut alors étudier ses propriétés suivant la valeur de la courbure. A 3 dimensions, un système monodisperse est déjà frustré dans l'espace euclidien; il est alors possible suivant la démarche inverse de supprimer la frustration en courbant l'espace positivement [70].

Nous ne discutons pas ici des subtilités de la "cristallisation" dans l'espace euclidien à 2 dimensions  $E_2$ , et de la possibilité de deux transitions séparées par une phase hexatique [71, 72, 73]. Nous y revenons en revanche dans la section IV.1.2 du chapitre IV.

Nous considérons donc un système atomique monodisperse à 2 dimensions, initialement placé sur le plan  $E^2$ . En courbant ce dernier de sorte à obtenir une variété riemannienne

de courbure  $\kappa$ , constante et uniforme, on empêche la cristallisation, ce qui se traduit par l'apparition de défauts dits *topologiques* définis comme des particules dans un environnement local non hexatique (avec un nombre de plus proches voisins différent de 6), qui restent présents même à  $T = 0$  : ils ne sont pas produits par des effets thermiques mais par la topologie de la variété. Cette idée a d'abord été introduite par D. Nelson et collaborateurs dans le cas à 2D du plan hyperbolique que l'on chercherait à paver de disques identiques [74]. La transition vitreuse dans cette géométrie hyperbolique a ensuite été étudiée par Sausset dans le cadre de sa thèse, en collaboration avec Tarjus et Viot [8, 75, 76]. Le système en espace courbe peut donc rester liquide en dessous de la température de "cristallisation" dans le plan euclidien. Par abus de langage nous appellerons "surfondus" le liquide dans l'espace de courbure constante non nulle pour des températures inférieures à  $T^*$ .

### 1.6.2 Remarques sur la courbure comme source de frustration géométrique

Sausset s'est intéressé à un système de Lennard-Jones monodisperse placé sur le plan hyperbolique et a, entre autres, montré que le choix de la courbure du plan hyperbolique contrôlait de façon directe la fragilité du système [8], confirmant ainsi l'idée que la courbure pouvait jouer un rôle majeur sur la dynamique du système.

Le choix de courber l'espace dans lequel évolue le système présente plusieurs avantages par rapport à d'autres façons d'induire de la frustration. D'abord, la courbure, et donc la frustration qu'elle induit, peut être variée continûment et devient donc un paramètre de contrôle sur lequel on est libre de jouer pour modifier les propriétés du système. Un exemple est celui de la frustration induite dans un système plan comme le mélange bidisperse de Kob-Andersen [11] ou le mélange polydisperse de disques durs de Tanaka [63, 64] ; celle-ci ne modifie pas les caractéristiques de la dynamique locale.

D'autre part, il n'est pas nécessaire de modifier la forme des interactions pour obtenir de la frustration. Le seul choix à faire est celui de la métrique, et on peut choisir la géométrie sphérique en courbure positive ou la géométrie hyperbolique en courbure négative.

### 1.6.3 Choix de la dimension 2

Le choix de la dimension 2 est motivé par la simplicité de la description des défauts. Un défaut est simplement défini par rapport à l'ordre hexagonal ou hexatique caractéristique d'un "cristal" 2D comme une particule ayant un nombre de voisins  $z$  différent de 6, on le caractérise souvent à partir de sa charge topologique  $q = 6 - z$ . Ces défauts, appelés *disinclinations*, sont donc ponctuels. Une propriété fréquemment observée dans divers systèmes et dans notre étude est la tendance de ceux-ci à s'apparier pour former des *dislocations* qui elles-mêmes se regroupent en structures linéaires appelées *grain boundary scars*. Il n'en reste pas moins que les "briques élémentaires" sont ponctuelles. Les défauts peuvent alors être visualisés via une triangulation de Delaunay par exemple, ce qui permet d'avoir assez simplement une information sur la structure du système.

En revanche, à 3 dimensions, les défauts de type disinclinations et dislocations ne sont plus ponctuels mais linéaires, ce qui rend leur physique plus riche mais également plus complexe [70]. Leur visualisation est également moins évidente. Enfin, un inconvénient

majeur d'un système  $3D$  est qu'il faut beaucoup plus de particules qu'à  $2D$  pour atteindre la même longueur linéaire, ce qui augmente fortement les temps de calculs. Or nous souhaitons justement atteindre des températures et des courbures faibles afin de mettre en évidence le rôle de la courbure dans le régime surfondu. Cette considération est donc essentielle.

#### I.6.4 Choix de la sphère

Nous avons choisi une courbure positive constante, parce que cela permet déjà d'obtenir un ensemble de propriétés non triviales en terme de la dynamique et de la répartition des défauts. L'espace sous-jacent est ainsi une sphère à  $2D$  de rayon  $R$  ( $\kappa = 1/R^2$ ). Le rayon  $R$  est un paramètre de contrôle externe qui peut être varié continûment pour changer les propriétés statiques ou dynamiques du système, la cristallisation étant systématiquement évitée.

De plus, la géométrie sphérique est la géométrie prédominante dans un certain nombre de situations physiques réelles, pour décrire les émulsions stabilisées par ajout de particules colloïdales adsorbées sur une interface (sphérique) [77, 78, 79] ou les systèmes de nanoparticules où l'interface externe de forme quasi-sphérique présente une physique intéressante [29].

Afin de décrire un système  $3D$ , on pourrait envisager d'étendre cette étude à l'hypersphère  $S^3$ ; cependant, nous nous sommes concentrés sur le cas de la simple sphère  $S^2$  dans ce travail. Il est également possible de choisir une surface de courbure négative, comme l'a précédemment fait Sausset qui a étudié la transition vitreuse sur le plan hyperbolique  $H^2$  [80]. Ce choix présentait l'intérêt de garder un système infini comme sur le plan euclidien  $E^2$  et donc de pouvoir dériver des propriétés thermodynamiques nécessitant de faire tendre le volume du système vers l'infini en préservant la courbure  $\kappa$  et la densité  $\rho$ . Sausset a ainsi pu dériver une équation d'état pour un liquide simple sur le plan hyperbolique. Cependant une telle géométrie s'éloigne nécessairement plus des systèmes réels et ne permet pas de décrire les applications physiques permises par la géométrie sphérique.

Notons que, la sphère étant finie, il n'est pas nécessaire de définir de conditions aux limites périodiques. Le choix des conditions aux limites périodiques (CLP) sur le plan hyperbolique était un facteur de complexité supplémentaire [8]; un chapitre entier y est d'ailleurs consacré dans la thèse de Sausset [80] et un article a été publié à ce sujet avec Tarjus [81]. La contribution des bords du système est comparable à celle de son coeur, rendant le choix des CLP très important.

#### I.6.5 Remarques sur la définition d'une limite thermodynamique

Le système que nous considérons et étudions dans la suite est fini. Sur la sphère, le nombre de particules  $N$ , à courbure  $\sigma/R$  fixée, est déterminé de façon unique (par la relation (II.2.1) du chapitre II). Ainsi on ne peut pas fixer indépendamment la courbure, la densité et le nombre de particules, ce qui peut sembler problématique. En effet, si l'on souhaitait étudier une éventuelle transition de phase, il faudrait se placer dans la limite thermodynamique  $N \rightarrow \infty$ , or ceci implique soit de faire tendre la densité vers 0 à courbure fixée, soit de faire tendre la courbure vers 0 à densité fixée!

Le premier cas est évidemment exclu car la densité ne doit pas varier dans la limite thermodynamique, quant au second, il peut être considéré mais il revient à modifier la physique du système puisque la limite  $\sigma/R \rightarrow 0$  correspond au plan euclidien.

Il est donc impossible de définir une limite thermodynamique satisfaisante pour notre système. Nous assumons cependant ce choix pour deux raisons. D'une part, nous introduisons de la frustration géométrique justement pour éviter la cristallisation et permettre de "surfondre" le système, nous ne cherchons donc pas à étudier une transition de phase thermodynamique mais essentiellement un phénomène dynamique. Ce que l'on sait du ralentissement dynamique associé à la formation d'un verre est qu'il met en jeu des longueurs caractéristiques qui ne dépassent pas quelques diamètres atomiques; son étude peut donc être réalisée avec des systèmes de taille suffisante mais finis. D'autre part, l'étude de la dynamique d'un tel système fini est motivée expérimentalement puisque celui-ci rappelle des émulsions aux interfaces, par exemple.

### 1.6.6 Potentiel d'interaction

Le modèle que nous étudions ici est très simple à formuler. Il s'agit d'un système de  $N$  particules de masse  $m$  en interaction à la surface d'une sphère bidimensionnelle  $S^2$  de rayon  $R$  via un potentiel de Lennard-Jones

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

où  $\epsilon$  et  $\sigma$  désignent respectivement l'énergie d'interaction typique et la distance typique entre 2 particules voisines, et  $r_{ij}$  est la distance géodésique entre les particules  $i$  et  $j$ , de coordonnées  $(\theta_i, \phi_i)$  et  $(\theta_j, \phi_j)$ , qui est donnée par

$$r_{ij} = R \arccos(\cos \theta_i \cos \theta_j + \sin \theta_i \sin \theta_j \cos(\phi_i - \phi_j)).$$

Le potentiel est tronqué à  $r_c = 2.5\sigma$  [80]. Dans nos simulations de dynamique moléculaire, nous rendons également continu le potentiel en  $r = r_c$  avant d'éviter des problèmes liés à la différentiation du potentiel. Autrement dit le potentiel simulé est  $\phi(r) = v(r) - v(r_c)$  si  $r \leq r_c$ ,  $\phi(r) = 0$  sinon, ce qui n'est pas une différence négligeable. Smit a en effet montré que le diagramme de phase d'un système de Lennard-Jones à 2D variait de façon notable suivant que l'on choisissait  $v(r)$  ou  $\phi(r)$  [82]. Le choix du potentiel décalé  $\phi(r)$  au lieu de  $v(r)$  simplement tronqué diminue de façon non négligeable la température de cristallisation  $T_c(\rho)$ .

Ce potentiel est fréquemment choisi dans la description des liquides. Il s'agit d'un potentiel isotrope conduisant à un ordre local favorisé hexatique. C'est également un potentiel de référence pour de nombreuses études à 2D en l'absence de frustration [83].

# Chapitre II

## Etude du modèle sur la sphère $S^2$ , méthode et résultats

### II.1 Dynamique moléculaire sur la sphère, simulations dans l'ensemble microcanonique NVE

L'objet des simulations sur la sphère  $S^2$  est de caractériser la dynamique du système que nous considérons. Nous avons pour ce faire développé un algorithme de dynamique moléculaire, décrivant un système Hamiltonien évoluant à la surface de  $S^2$ , dans l'ensemble microcanonique NVE : le système est fermé, évolue sur une sphère fixe et son énergie est conservée. Cet algorithme utilise une discrétisation des équations du mouvement. Le choix du système de coordonnées pour écrire ces équations s'avère important comme nous le verrons dans la suite, puisque les coordonnées sphériques (qui sont évidemment les coordonnées naturelles de la géométrie sphérique) conduisent à une singularité numérique que l'on souhaite éviter.

Il serait a priori possible d'étudier la dynamique via un autre type de méthode numérique ; nous avons d'ailleurs dans un premier temps cherché à utiliser une méthode de Monte-Carlo, mais nous sommes rapidement passés à la dynamique moléculaire en remarquant que les fonctions de corrélation dynamiques obtenues avaient une allure différente de celles qui sont obtenues dans le plan euclidien. En revanche, la dynamique moléculaire n'a pas conduit au même problème, et nous avons par la suite exclusivement utilisé cette méthode.

Il existe d'autres méthodes reposant sur la résolution d'une équation dynamique, comme les algorithmes Browniens, qui utilisent la discrétisation d'une équation de Langevin. Ce type de méthode est souvent utilisé en présence d'un solvant, comme par exemple dans des systèmes de colloïdes, ou de protéines [84]. Nous nous sommes restreints à la dynamique moléculaire.

#### II.1.1 Equations du mouvement en coordonnées sphériques

Les équations du mouvement prennent une forme simple sur  $S^2$ , si l'on adopte un formalisme scalaire afin d'éviter le problème du transport parallèle, voir l'annexe B.1. A partir du Hamiltonien sphérique, il est possible d'obtenir celles-ci sous la forme

d'un système différentiel non linéaire dans les coordonnées de la particule  $i$ ,  $\theta_i$  et  $\phi_i$ . Ces équations font intervenir 2 termes de force  $F_{\theta_i}$ ,  $F_{\phi_i}$  qui s'expriment à partir de la dérivée du potentiel  $v(r)$ . D'un point de vue mécanique, notre problème est équivalent à celui de  $N$  pendules sphériques (ou rotateurs) [85]. Chaque pendule est constitué d'une masse ponctuelle  $m$  à l'une de ses extrémités, et d'une tige rigide sans masse reliée à un même point O, sans friction et de taille  $R$ ; les masses interagissent 2 à 2 via le potentiel  $v(r)$ .

Le Lagrangien du système est défini comme la différence entre l'énergie cinétique  $E_c$  et l'énergie potentielle  $E_p$  du système

$$\mathcal{L} = E_c - E_p = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m R^2 \left( \dot{\theta}_i^2 + \sin^2 \theta_i \dot{\phi}_i^2 \right) - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} v(r_{ij}).$$

On calcule ensuite les variables conjuguées à  $\theta_i$  et  $\phi_i$  par dérivation du Lagrangien par rapport aux dérivées temporelles des angles [86]

$$\begin{cases} p_{\theta_i} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\theta}_i} = m R^2 \dot{\theta}_i, \\ p_{\phi_i} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\phi}_i} = m R^2 \sin^2 \theta_i \dot{\phi}_i. \end{cases}$$

On remarque que les grandeurs obtenues ne correspondent pas aux composantes de la quantité de mouvement. La variable conjuguée suivant  $\phi_i$  contient en effet un facteur  $\sin \theta_i$  supplémentaire. Il ne s'agit pas non plus des composantes du moment cinétique.

Le Hamiltonien est donné par la transformée de Legendre du Lagrangien

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \left( p_{\theta_i} \dot{\theta}_i + p_{\phi_i} \dot{\phi}_i \right) - \mathcal{L} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m R^2 \left( \dot{\theta}_i^2 + \sin^2 \theta_i \dot{\phi}_i^2 \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} v(r_{ij}).$$

On peut enfin dériver les équations de Hamilton

$$\begin{cases} \frac{dp_{\theta_i}}{dt} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \theta_i}, \\ \frac{dp_{\phi_i}}{dt} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \phi_i}. \end{cases}$$

La forme développée des équations de Hamilton est alors

$$\begin{cases} m R^2 \frac{d^2 \theta_i}{dt^2} = m R^2 \sin \theta_i \cos \theta_i \left( \frac{d\phi_i}{dt} \right)^2 + F_{\theta_i}(t), \\ m R^2 \left( \sin \theta_i \frac{d^2 \phi_i}{dt^2} + 2 \cos \theta_i \frac{d\phi_i}{dt} \frac{d\theta_i}{dt} \right) = F_{\phi_i}(t), \end{cases} \quad (\text{II.1.1})$$

où

$$\begin{cases} F_{\theta_i}(t) = \sum_{j \neq i} A(r_{ij}) \left[ \sin \theta_i \cos \theta_j - \cos \theta_i \sin \theta_j \cos(\phi_i - \phi_j) \right], \\ F_{\phi_i}(t) = \sum_{j \neq i} A(r_{ij}) \sin \theta_j \sin(\phi_i - \phi_j), \end{cases}$$

et

$$A(r_{ij}) = \frac{24\epsilon}{\sigma} \left[ 2 \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{13} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^7 \right] \frac{R}{\sin(r_{ij}/R)}.$$

Ces équations se discrétisent alors suivant l'algorithme donné dans l'annexe B.2. Celui-ci présente cependant une divergence aux pôles liée au choix des coordonnées sphériques, en raison du facteur  $1/\sin \theta_i(t)$  qui diverge pour  $\theta_i(t)$  petit. Ceci conduit à des sauts réguliers dans l'énergie totale du système qui devrait être conservée et biaise donc la dynamique. Une façon d'éviter cette divergence est d'effectuer une rotation de l'ensemble des particules du système dès que l'une d'elle se trouve trop près d'un des pôles, tout en préservant leurs vitesses. Ceci s'avère assez coûteux numériquement et ce n'est donc pas la méthode que nous avons adoptée.

Ce problème de divergence numérique est directement lié d'une part à la topologie sphérique (sur un tore celui-ci ne serait pas présent), et d'autre part au choix des coordonnées sphériques. Il est en réalité possible de s'en affranchir en faisant le choix moins intuitif des coordonnées euclidiennes.

Un algorithme similaire a été utilisé par Pérez-Garrido et Moore pour simuler la "cristallisation" sur la sphère [87] pour un système monoatomique interagissant par le potentiel répulsif  $v(r) = \epsilon(\sigma/r)^{12}$ . Ici le mot "cristallisation" prend un sens plus large que celui que nous lui accordons dans notre travail, puisque les auteurs appellent "cristal" un état contenant des défauts liés à la topologie (qui sont nécessairement présents en géométrie courbe pour un système monoatomique, comme nous l'avons déjà expliqué). Ils ne précisent pas comment ils s'affranchissent de la singularité aux pôles apparaissant dans l'algorithme.

### II.1.2 Algorithme euclidien

Le système que nous étudions peut être décrit dans le cadre des systèmes hamiltoniens vérifiant des *contraintes holonomiques*. La formulation générale d'un tel problème est la suivante. Il s'agit d'étudier un système de  $N$  particules aux positions  $\mathbf{r}_i$  et vérifiant à tout temps  $t$  un ensemble de contraintes holonomiques

$$\begin{cases} F_1(\mathbf{r}_1(t), \dots, \mathbf{r}_N(t)) = 0, \\ \vdots \\ F_M(\mathbf{r}_1(t), \dots, \mathbf{r}_N(t)) = 0, \end{cases}$$

et soumis à des forces dérivant d'un potentiel  $E_p(\mathbf{r}_1(t), \dots, \mathbf{r}_N(t))$ . Les équations du mouvement pour un tel système ont été formulées à la fois dans un formalisme Lagrangien

et dans un formalisme Hamiltonien par Leeuw et collaborateurs [86]. Lee et collaborateurs ont par ailleurs étudié plus spécifiquement la mécanique Lagrangienne sur  $S^2$  [85] avec des applications à diverses situations dont celle du problème à  $N$  corps qui nous intéresse.

Notre système à  $N$  particules peut effectivement être vu comme un système vérifiant les  $N$  contraintes holonomiques  $\mathbf{r}_1(t)^2 = R^2, \dots, \mathbf{r}_N(t)^2 = R^2$ , avec  $\mathbf{r}_i(t)$  la position de la particule  $i$  à  $t$ , calculée à partir du centre de la sphère. Nous présentons ici une dérivation des équations du mouvement permettant de déduire l'algorithme euclidien que nous avons utilisé dans nos simulations.

### Dérivation à partir du Lagrangien

Le Lagrangien du système s'exprime comme suit

$$\mathcal{L} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m \mathbf{v}_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} v(r_{ij}),$$

avec  $\mathbf{v}_i$  la vitesse de  $i$ . Les équations du mouvement sont obtenues à partir des équations de Lagrange, en introduisant des multiplicateurs de Lagrange  $\{\alpha_i\}$  dans l'expression du Lagrangien pour tenir compte des contraintes holonomiques  $f_i(\mathbf{r}_i) = \mathbf{r}_i^2 - R^2 = 0$  pour  $i = 1, \dots, N$ . Le nouveau Lagrangien s'écrit alors

$$\mathcal{L}^* = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m \dot{\mathbf{v}}_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} v(r_{ij}) + \sum_{i=1}^N \alpha_i f_i(\mathbf{r}_i),$$

ce qui conduit aux équations de Lagrange

$$m \dot{\mathbf{v}}_i = \frac{\partial \mathcal{L}^*}{\partial \mathbf{r}_i} = - \sum_{j \neq i} \frac{\partial v(r_{ij})}{\partial \mathbf{r}_i} + 2\alpha_i \mathbf{r}_i.$$

On détermine  $\alpha_i$  en prenant le produit scalaire de cette équation par  $\mathbf{r}_i$  et en utilisant la condition holonomique, ce qui donne

$$\alpha_i = \frac{1}{2R^2} \sum_{j \neq i} \frac{\partial v(r_{ij})}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \mathbf{r}_i + \frac{m}{2R^2} \dot{\mathbf{v}}_i \cdot \mathbf{r}_i.$$

La vitesse  $\mathbf{v}_i$  et la position  $\mathbf{r}_i$  étant orthogonales, on peut mettre  $\mathbf{v}_i$  sous la forme

$$\mathbf{v}_i = \boldsymbol{\omega}_i \times \mathbf{r}_i,$$

où  $\boldsymbol{\omega}_i$  est donc une certaine vitesse angulaire. Ainsi, il vient  $\dot{\mathbf{v}}_i \cdot \mathbf{r}_i = (\boldsymbol{\omega}_i \times \mathbf{v}_i) \cdot \mathbf{r}_i = -\mathbf{v}_i^2$ .

L'identité  $\mathbf{r}_i \times \left( \mathbf{r}_i \times \sum_{j \neq i} \frac{\partial v(r_{ij})}{\partial \mathbf{r}_i} \right) = \left( \sum_{j \neq i} \frac{\partial v(r_{ij})}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \mathbf{r}_i \right) \mathbf{r}_i - R^2 \sum_{j \neq i} \frac{\partial v(r_{ij})}{\partial \mathbf{r}_i}$ , qui est la relation classique de développement d'un double produit vectoriel, conduit enfin à

$$m \ddot{\mathbf{r}}_i = \frac{1}{R^2} \left[ -m \mathbf{v}_i^2 \mathbf{r}_i + \mathbf{r}_i \times \left( \mathbf{r}_i \times \sum_{j \neq i} \frac{\partial v(r_{ij})}{\partial \mathbf{r}_i} \right) \right]. \quad (\text{II.1.2})$$

### Algorithme euclidien

On déduit de (II.1.2) l'équation d'évolution de  $\boldsymbol{\omega}_i$  :

$$m\dot{\boldsymbol{\omega}}_i = -\mathbf{r}_i \times \sum_{j \neq i} \frac{\partial v(r_{ij})}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (\text{II.1.3})$$

Nous allons déduire un algorithme de dynamique moléculaire de pas  $\Delta t$  à partir des équations précédentes. De (II.1.3) on déduit l'équation discrétisée de  $\boldsymbol{\omega}_i(t)$

$$\boldsymbol{\omega}_i(t+\Delta t) = \boldsymbol{\omega}_i(t) - \frac{\Delta t}{2m} \left( \mathbf{r}_i(t+\Delta t) \times \sum_{j \neq i} \frac{\partial v(r_{ij})}{\partial \mathbf{r}_i}(t+\Delta t) + \mathbf{r}_i(t) \times \sum_{j \neq i} \frac{\partial v(r_{ij})}{\partial \mathbf{r}_i}(t) \right).$$

En utilisant le développement à l'ordre 2 en  $\Delta t$  de  $\mathbf{r}_i(t+\Delta t)$ ,

$$\mathbf{r}_i(t+\Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2} \Delta t^2 \ddot{\mathbf{r}}_i(t) + O(\Delta t^3),$$

ainsi que l'équation II.1.2, on en déduit l'algorithme, de type "velocity Verlet",

$$\begin{cases} \mathbf{r}_i(t+\Delta t) = \mathbf{A}_i(t) \times \mathbf{r}_i(t) + (1 - \mathbf{A}_i(t)^2)^{1/2} \mathbf{r}_i(t), \\ \boldsymbol{\omega}_i(t+\Delta t) = \boldsymbol{\omega}_i(t) - \frac{\Delta t}{2m} \mathbf{r}_i(t) \times \sum_{j \neq i} \frac{\partial v(r_{ij})}{\partial \mathbf{r}_i}(t) - \frac{\Delta t}{2m} \mathbf{r}_i(t+\Delta t) \times \sum_{j \neq i} \frac{\partial v(r_{ij})}{\partial \mathbf{r}_i}(t+\Delta t), \end{cases}$$

où

$$\mathbf{A}_i(t) = \Delta t \boldsymbol{\omega}_i(t) - \frac{\Delta t^2}{2m} \mathbf{r}_i(t) \times \sum_{j \neq i} \frac{\partial v(r_{ij})}{\partial \mathbf{r}_i}(t).$$

Faisons quelques remarques sur cet algorithme. Tout d'abord, il vérifie la condition fondamentale que les particules restent à la surface de la sphère  $\mathbf{r}_i(t+\Delta t)^2 = \mathbf{r}_i(t)^2 = R^2$ . Il est symétrique par renversement du temps et *symplectique*, ce qui est une condition nécessaire pour un système Hamiltonien : il conserve le volume dans l'espace des phases défini par les positions et les impulsions de l'ensemble des particules. La première équation assure qu'une particule reste sur la sphère entre  $t$  et  $t+\Delta t$ . Afin d'obtenir une meilleure précision, la vitesse angulaire  $\boldsymbol{\omega}_i(t+\Delta t)$  est calculée à partir de la moyenne du terme  $\mathbf{r}_i \times \sum_{j \neq i} \frac{\partial v(r_{ij})}{\partial \mathbf{r}_i}(t)$  pris à  $t$  et  $t+\Delta t$ , la nouvelle position  $\mathbf{r}_i(t+\Delta t)$  ainsi que la nouvelle force  $-\sum_{j \neq i} \frac{\partial v(r_{ij})}{\partial \mathbf{r}_i}(t+\Delta t)$  doivent donc être calculées en premier.

Le terme  $\mathbf{A}_i(t)$  doit être de norme inférieure à 1 sinon l'algorithme diverge en raison de la première équation. En pratique, deux conditions doivent être vérifiées pour éviter ce problème : le pas  $\Delta t$  doit être suffisamment faible, et les positions initiales des

particules suffisamment éloignées 2 à 2 (ce que nous discutons dans la section suivante). En effet,  $\mathbf{A}_i(t)$  est proportionnel à  $\Delta t$  et à la force  $-\sum_{j \neq i} \frac{\partial v(r_{ij})}{\partial \mathbf{r}_i}(t)$ , qui diverge lorsque la distance entre  $i$  et toute autre particule tend vers 0. Cette condition peut d'ailleurs poser un réel problème numérique pour un système dense.

L'algorithme n'a pas d'autres singularités qui pourraient conduire à une divergence soudaine contrairement à l'algorithme sphérique. Le choix de  $\Delta t = 5.10^{-4}$  permet d'avoir une très bonne conservation de l'énergie, de l'ordre du pourcent même sur des temps très longs que nous souhaitons atteindre pour les températures les plus basses, à la densité  $\tilde{\rho} = 0.92$ . Les énergies potentielle et cinétique n'ont pas de raison d'être conservées et fluctuent de manière plus importante, comme le montre la figure II.1.

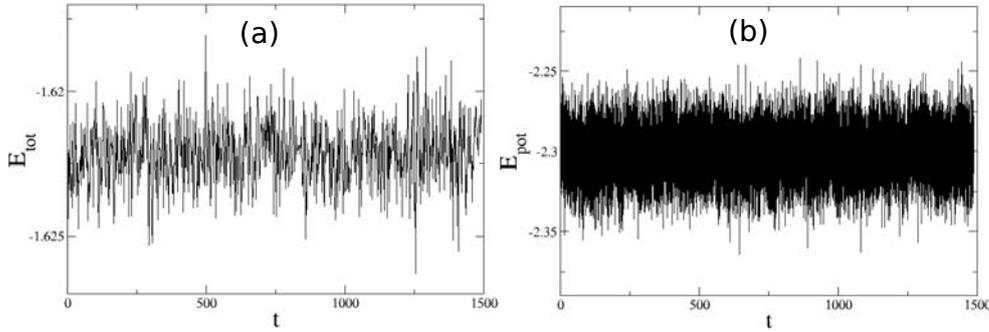


Fig. II.1 : Énergie totale (a) et potentielle (b) en fonction du temps, pour  $N = 1000$ ,  $\tilde{\rho} = 0.92$  et  $T = 0.7$ . Les fluctuations de l'énergie totale sont inférieures au pourcent, alors que celles de l'énergie potentielle sont de quelques pourcents.

### II.1.3 Préparation de la configuration initiale

Initialement nous plaçons les particules aléatoirement sur la sphère de sorte qu'une fois que la  $k$ -ème particule est placée, la  $k + 1$ -ème le soit à une distance supérieure à  $0.85\sigma$  des  $k$  autres. Nous autorisons donc un léger chevauchement de 2 particules voisines, si celles-ci sont vues comme des sphères dures de rayon  $\sigma$ ; nous verrons pourquoi un peu plus loin. Cette méthode de remplissage se nomme Modèle d'Adsorption Séquentielle Aléatoire (Random Sequential Adsorption, RSA) [88, 89]. Ce modèle n'est totalement soluble qu'à 1D, mais il existe des résultats intéressants en dimension supérieure. A  $d$  dimensions, il a d'abord été conjecturé grâce à des simulations numériques que le remplissage par des sphères (ou hypersphères) dures en terme de la fraction d'empilement  $\eta(t)$  suivait la relation  $\eta(\infty) - \eta(t) \sim 1/t^{1/d}$  [88]; cette relation asymptotique a ensuite été démontrée par Pomeau [90]. A 2D, on a donc un remplissage en  $\eta(\infty) - \eta(t) \sim 1/\sqrt{t}$ .

Une autre propriété importante de ce modèle est la valeur de la fraction d'empilement maximale, lorsque le remplissage est fini,  $\eta(\infty)$ . A 1D, il a été démontré que cette valeur était  $\eta_{1D}(\infty) \approx 0.7476$  [88]. A 2D, diverses simulations conduisent à  $\eta_{2D}(\infty) \approx 0.547$  [88, 91]. Cette valeur correspond à un remplissage par des disques durs.

En pratique, le temps d'initialisation à la densité choisie dans la plupart de nos simulations,  $\tilde{\rho} = 0.92$  (voir plus loin), devient non négligeable pour des systèmes de quelques milliers de particules. En approchant la densité par son expression euclidienne,

on peut comparer la fraction d'empilement associée à la valeur maximale pour des disques durs, 0.547. La fraction d'empilement choisie vaut  $\eta = \pi/4 \times 0.92 \approx 0.723$ . Paver la sphère avec la condition que les centres des particules soient distants d'une distance supérieure à  $0.85\sigma$  est équivalent à la recouvrir de sphères dures fictives de taille  $0.85\sigma$ . La densité associée vaut  $\tilde{\rho}_{\text{fictif}} \approx \rho(0.85\sigma)^2 = 0.85^2 \times 0.92 \approx 0.665$  (la première approximation est l'approximation euclidienne  $R \rightarrow \infty$ ). La fraction d'empilement des particules fictives vaut  $\eta_{\text{fictif}} = \pi/4 \times \tilde{\rho}_{\text{fictif}} \approx 0.522$ , et est donc légèrement inférieure à la valeur maximale permise. Il ne serait pas possible d'imposer que les particules soient à une distance supérieure à  $\sigma$  les unes des autres pour la densité  $\tilde{\rho} = 0.92$ , car la fraction d'empilement (réelle) vaut  $\eta = \pi/4 \times \tilde{\rho} \approx 0.723 > 0.547$ .

En revanche, il serait bien évidemment possible de choisir une valeur intermédiaire entre 0.522 et 0.547, c'est-à-dire d'imposer une condition plus contraignante sur les distances entre particules. Cela permettrait de diminuer l'énergie potentielle initiale et de faire converger le système vers l'équilibre plus rapidement. Cependant, le temps de remplissage initial deviendrait plus long. La condition que nous avons choisie est un compromis permettant un temps de remplissage raisonnable aux tailles les plus grandes.

## II.2 Choix des paramètres physiques et méthode de simulation

L'étude des propriétés du système auquel nous nous intéressons et en particulier de la dynamique surfondue nécessite un choix judicieux de paramètres physiques indépendants permettant de contrôler son comportement. La densité et la température sont les paramètres naturels régissant un système de Lennard-Jones sans courbure, à celui-ci va s'ajouter la courbure dont l'effet nous intéresse tout particulièrement.

### II.2.1 Valeurs physiques de référence

Le modèle permet simplement de définir une masse, une longueur et une énergie de référence ; il s'agit de la masse  $m$  d'une particule (les particules sont toutes identiques), de la distance typique  $\sigma$  ainsi que de l'énergie typique d'interaction  $\epsilon$  définies par le potentiel I.6.6. En revanche, on ne dispose pas directement d'un temps de référence. Un tel temps peut se construire par analyse dimensionnelle,

$$\tau_0 = \sqrt{\frac{m\sigma^2}{\epsilon}}.$$

Celui-ci s'interprète comme le temps typique de relaxation locale des particules, qui devient extrêmement faible devant le temps de relaxation  $\alpha$  dans le régime surfondu. Il a une valeur de l'ordre de  $\tau_0 \approx 10^{-12} - 10^{-14} \text{ s}$  pour la plupart des liquides [92]. Toutes les grandeurs physiques sont exprimées en unités des 4 grandeurs précédentes. Dans nos simulations, nous prenons  $m$ ,  $\epsilon$  et la constante de Boltzmann  $k_B$  (qui intervient dans la définition de la température) égales à 1.

### II.2.2 Paramètres de contrôle

Notre modèle est une généralisation du modèle de Lennard-Jones euclidien, et possède donc les paramètres correspondants : la température  $T$  et la densité réduite  $\tilde{\rho}$ . La température est déterminée par le biais de la loi gaussienne sphérique décrite dans la section suivante.

La densité réduite généralise la définition euclidienne et est donnée par

$$\tilde{\rho} = \frac{2N}{\pi} \left( 1 - \cos \left( \frac{\sigma}{2R} \right) \right), \quad (\text{II.2.1})$$

ou de façon équivalente

$$\frac{\sigma}{R} = 2 \arccos \left( 1 - \pi \frac{\tilde{\rho}}{2N} \right).$$

Notons que le paramètre  $\tilde{\rho}$  ne correspond pas exactement à la fraction d'empilement  $\eta$  mais y est proportionnel par la relation  $\tilde{\rho} = \frac{4}{\pi}\eta$ . A  $\tilde{\rho}$  fixé, augmenter  $N$  conduit à une décroissance de  $\sigma/R$  : si le nombre de particules augmente à  $R$  fixé, celles-ci doivent être plus petites pour maintenir une densité constante. Dans la limite  $R \rightarrow \infty$ , on retrouve la densité euclidienne réduite  $\tilde{\rho}_0 = \rho\sigma^2$  avec  $\rho = N/S$ ,  $S$  étant la surface du système.

Enfin, puisque nous sommes intéressés par l'effet de courbure sur la dynamique surfondue du système, nous jouons également sur la courbure  $\sigma/R$  elle-même. En pratique, on prend toujours  $R = 1$  et c'est  $\sigma$  qui est calculé de sorte à obtenir la densité souhaitée pour le nombre de particules  $N$  fixé. Les paramètres  $N$ ,  $\tilde{\rho}$  et  $\sigma/R$  ne sont pas indépendants puisqu'ils sont reliés par [II.2.1](#) ; il n'est par exemple pas possible de jouer sur la taille  $N$  à  $\tilde{\rho}$  et  $\sigma/r$  fixés.

### II.2.3 Définition de la température par un tirage gaussien des vitesses

La température  $T$  n'est pas une grandeur conservée au cours d'une simulation dans l'ensemble NVE. L'énergie potentielle initiale est généralement importante, malgré la condition évitant un recouvrement trop grand entre particules, ce qui conduit à un rapide transfert en énergie cinétique par conservation de l'énergie totale, et on atteint alors une température trop importante par rapport à celle que l'on souhaite atteindre (surtout que nous sommes principalement intéressés par le régime de basse température). Une façon d'éviter ce problème est de réajuster régulièrement les vitesses, suivant le principe de l'algorithme de Berendsen [\[93\]](#). Celles-ci sont alors données par la loi gaussienne sphérique

$$P(v_x, v_y, v_z) \propto \delta(xv_x + yv_y + zv_z) \exp \left[ - \frac{m}{2k_B T} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \right]. \quad (\text{II.2.2})$$

La loi [\(II.2.2\)](#) n'est pas une pure gaussienne contrairement au cas euclidien. Le delta de Dirac assure que la vitesse d'une particule tirée suivant la loi soit bien tangente à la

sphère. Autrement dit, les variables (aléatoires)  $v_x$ ,  $v_y$  et  $v_z$  ne sont pas indépendantes, alors que les composantes sphériques  $v_\theta$  et  $v_\phi$  le sont. Cette loi dépend de la position  $(x, y, z)$  de la particule et ses seconds moments sont donnés par

$$\begin{cases} \langle v_x^2 \rangle = \frac{k_B T}{m} \frac{y^2 + z^2}{R^2}, \\ \langle v_y^2 \rangle = \frac{k_B T}{m} \frac{x^2 + z^2}{R^2}, \\ \langle v_z^2 \rangle = \frac{k_B T}{m} \frac{x^2 + y^2}{R^2}. \end{cases}$$

Sommer les 3 moments d'ordre 2 permet de retrouver le théorème d'équipartition de l'énergie pour un système à 2 dimensions,

$$\left\langle \frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \right\rangle = k_B T. \quad (\text{II.2.3})$$

Selon ce théorème, chaque degré de liberté indépendant a une contribution  $k_B T/2$  à l'énergie cinétique totale. Ainsi, la non-indépendance de  $v_x$ ,  $v_y$  et  $v_z$  se traduit directement sur l'équation (II.2.3). Si ces variables étaient indépendantes, l'énergie cinétique moyenne vaudrait  $3k_B T/2$ , ce qui ne serait pas cohérent avec la valeur  $k_B T$  trouvée en utilisant les composantes sphériques. Notons que la relation (II.2.3) se généralise trivialement à l'hypersphère  $S^n$  de dimension  $n \geq 2$

$$\left\langle \frac{1}{2} m \sum_{i=1}^n v_i^2 \right\rangle = \frac{n-1}{2} k_B T,$$

où  $v_i$  est la  $i$ -ème composante euclidienne de la vitesse.

En réajustant ainsi les vitesses, on brise évidemment la conservation de l'énergie totale mais cela permet de définir la température qui nous intéresse et également de se rapprocher de l'équilibre.

La température que nous considérons est exprimée en unités réduites ; si la température réelle est notée  $T$ , la température que l'on entre dans nos simulations est  $T_{\text{red}} = k_B T / \epsilon$ . Les constantes  $k_B$  et  $\epsilon$  étant prises égales à 1, nous identifions ces deux températures dans la suite.

#### II.2.4 Réajustement du moment cinétique

En plus de briser la conservation de l'énergie, redéfinir les vitesses suivant la procédure précédente soulève un second problème. Cela induit un certain moment cinétique non nul  $\mathbf{L}$ , et donc un mouvement global des particules orthogonalement à ce dernier. Cela revient au même que de supposer que la sphère tourne autour de  $\mathbf{L}$  dans le sens opposé, ce qui est problématique car cela affecte le comportement des fonctions dynamiques que l'on souhaite calculer.

Par exemple, la fonction  $F_s(k, t)$  peut se mettre à osciller entre des valeurs positives et négatives, ce qui est empêché de définir un temps de relaxation ayant un sens physique intéressant. Afin d'éviter ce problème, on effectue après chaque tirage aléatoire de nouvelles vitesses  $\{\mathbf{v}_i\}$  une transformation linéaire

$$\mathbf{v}'_i = \mathbf{v}_i + \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_i,$$

où  $\boldsymbol{\omega}$  est choisi de sorte que le nouveau moment cinétique  $\mathbf{L}'$  associé aux vitesses  $\mathbf{v}'_i$  s'annule. Cette condition s'écrit

$$\mathbf{L}' = \mathbf{L} + \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \times (m\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_i) = 0,$$

soit

$$\frac{\mathbf{L}}{m} = \sum_{i=1}^N [(\mathbf{r}_i \cdot \boldsymbol{\omega}) \mathbf{r}_i - R^2 \boldsymbol{\omega}],$$

ce qui se réécrit matriciellement

$$\begin{pmatrix} \frac{L_x}{m} \\ \frac{L_y}{m} \\ \frac{L_z}{m} \end{pmatrix} = \sum_{i=1}^N \begin{pmatrix} x_i^2 - R^2 & x_i y_i & x_i z_i \\ x_i y_i & y_i^2 - R^2 & y_i z_i \\ x_i z_i & y_i z_i & z_i^2 - R^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \omega_x \\ \omega_y \\ \omega_z \end{pmatrix}.$$

On trouve le bon vecteur  $\boldsymbol{\omega}$  en résolvant numériquement ce système.

## II.2.5 Une simulation de dynamique moléculaire en pratique

Une fois les paramètres physiques de densité, de courbure et de température choisis, et la configuration initiale créée, une simulation se divise en deux parties.

- Une première partie pendant laquelle les vitesses sont réinitialisées régulièrement suivant une gaussienne (sphérique), typiquement tous les 500 pas, avec la condition que le nouveau moment cinétique soit nul. Cette étape permet de faire décroître la température initiale, trop importante, jusqu'à la température souhaitée  $T$ . Elle permet également de faire converger le système plus rapidement vers l'équilibre.
- Une seconde partie où on simule la dynamique réelle du système à l'équilibre et on calcule les grandeurs physiques souhaitées.

La température  $T_{\text{ini}}$  choisie initialement est souvent légèrement différente de la température finale  $T_{\text{fin}}$  calculée durant la seconde phase de la simulation par le biais de l'énergie cinétique. Il est nécessaire que ces deux températures soient proches, autrement le système est encore loin de l'équilibre. Si elles ne le sont pas, la première phase de calcul doit être prolongée. Il ne s'agit pas d'une condition suffisante pour caractériser la convergence vers l'équilibre; pour cela on regardera des grandeurs physiques telles  $F_s(k, t)$ .

## II.2.6 Coût numérique et optimisation du programme

L'objectif de notre étude est de décrire le régime vitreux du système qui par définition est caractérisé par une augmentation très importante du temps typique de relaxation. On souhaite mettre en évidence une augmentation du temps de relaxation d'un facteur

$10^3$  au moins, ce qui implique de choisir un temps de simulation également beaucoup plus important à basse température que dans le régime liquide. Aux températures les plus basses, nous avons effectué jusqu'à  $10^8$  pas de calcul pour atteindre un temps réel de l'ordre de  $\sim 10^8 \Delta t = 5.10^4 \tau_0$ . Le second facteur d'augmentation du temps de calcul est l'étude de l'effet de la courbure. Comme mentionné précédemment, nous avons souhaité augmenter le paramètre de courbure  $R/\sigma$  en maintenant fixe la densité  $\tilde{\rho}$ , ce qui impliquait d'augmenter  $N$  suivant la relation (II.2.1). Nous avons simulé des systèmes allant jusqu'à une taille  $N = 12000$ .

Pour ces deux raisons, nous avons cherché à optimiser le temps de calcul. Une façon simple de diminuer le temps de calcul est de tabuler les fonctions qui sont appelées régulièrement, c'est-à-dire d'enregistrer au début du calcul un grand nombre de valeurs de ces fonctions qui seront réutilisées au cours de la simulation au lieu d'appeler les fonctions. Nous avons ainsi tabulé les fonctions arccosinus (qui intervient dans chaque calcul de distance), le polynôme de Legendre  $P_k$  avec le  $k$  choisi servant au calcul de la fonction  $F_s(k, t)$ , et le potentiel d'interaction  $v(r)$ .

Pour les grands systèmes, de plusieurs milliers de particules, il était également judicieux de paralléliser l'algorithme, ce que nous avons fait grâce à la bibliothèque OpenMP (l'algorithme étant implémenté en langage C). Le principe est de diviser les calculs les plus coûteux entre plusieurs unités de calcul sur une même machine. La partie la plus coûteuse en temps et donc la plus importante à paralléliser est le calcul des forces, mais nous avons également parallélisé le calcul des observables telles  $F_s(k, t)$ ,  $g(r)$  ou  $\langle r(t) \rangle$ . Pour les calculs les plus lourds, nous avons parallélisé les calculs sur une vingtaine d'unités de calcul, ce qui était possible sur certaines machines parallèles accessibles au LPTMC. Mentionnons enfin le choix des bonnes commandes de compilation, permettant encore de diviser plusieurs fois le temps de calcul.

La version la plus optimisée est plusieurs dizaines de fois plus rapide que la première version fonctionnelle que nous avons écrite, ce qui nous a permis d'étudier un système de plusieurs dizaines de milliers de particules à des températures où le temps de relaxation vaut de l'ordre de  $10^4 \tau_0$ , et sur des durées plusieurs fois supérieures à ce dernier (ce qui est essentiel à l'obtention d'une bonne résolution de  $F_s(k, t)$  aux temps longs).

### II.2.7 Simulations de dynamique moléculaire dans le plan euclidien $E^2$

Afin de comparer certaines fonctions de corrélation (statiques), avec et sans courbure, nous avons également effectué des simulations de dynamique moléculaire pour un système de Lennard-Jones monodisperse dans le plan euclidien  $E^2$ . L'algorithme utilisé est un simple algorithme de type Verlet qui discrétise les équations du mouvement. La différence principale avec les simulations sur la sphère (en plus de la structure des équations) est qu'il faut représenter le plan infini par une cellule finie avec des conditions aux bords. Nous avons donc choisi une cellule en forme de parallélogramme qui soit compatible avec l'ordre cristallin triangulaire qu'on s'attend à obtenir à basse température. Celle-ci est munie de conditions aux limites périodiques. Le côté le plus long et le plus court sont de longueurs respectives  $L$  et  $l$  de l'ordre d'un multiple de  $\sigma$  afin de limiter le nombre de lacunes liées à la périodicité. Le rapport  $L/l$  vaut  $2/\sqrt{3}$ . La taille maximale que nous ayons atteinte dans les simulations correspond à un système

de  $N = 14400$  particules.

Nous n'avons pas étudié de grandeur dynamique dans le plan  $E^2$  mais uniquement des fonctions de corrélation statiques : la fonction de distribution de paires  $g(r)$  et le facteur de structure  $S(\mathbf{k})$ . Ce dernier joue un rôle important dans l'étude de la théorie de couplage de modes, voir le chapitre III. Nous rappelons la définition de ces grandeurs ci-dessous.

## II.3 Observables physiques

Plusieurs fonctions de corrélation peuvent être calculées pour caractériser le système. On s'intéresse à l'ordre statique et aux propriétés dynamiques. On s'attend à observer la conjonction d'une faible variation de l'ordre statique et d'une importante variation de la dynamique sera caractéristique du régime "surfondu" (ou régime visqueux). Par régime "surfondu", nous entendons le régime en dessous de la température  $T^*$  à laquelle le système cristalliserait en l'absence de frustration, dans le plan euclidien.

Les grandeurs que nous allons définir font intervenir des "vecteurs"  $\mathbf{k}$ , qui peuvent désigner soit des vecteurs de  $\mathbb{R}^2$  dans le cas euclidien, soit des couples d'entiers  $(k, l)$ , où  $k \geq 0$  et  $-k \leq l \leq k$ , dans le cas sphérique. Pour plus de détails sur les définitions sur la sphère, on se reportera au chapitre sur le couplage de modes III et à l'annexe C.

### II.3.1 Observables statiques

Les fonctions statiques les plus fréquemment étudiées sont celles à 2 points, définies via des corrélations d'ordre 2 d'une observable locale. Le paramètre d'ordre que nous choisissons est la fluctuation des modes de densité  $\delta\rho_{\mathbf{k}}$ , qui conduit à définir le facteur de structure  $S(\mathbf{k})$ . Via une transformée de Fourier spatiale, celui-ci est alors simplement lié à la fonction de distribution de paires  $g(r)$  qui caractérise la distribution de particules suivant une géodésique. Nous rappelons ci-dessous la définition de ces deux grandeurs ainsi que le lien entre elles.

#### Fonction de distribution de paires

L'ordre statique translationnel est généralement décrit par la *fonction de distribution de paires*  $g(r)$ , qui donne une information sur la distribution de particules suivant une direction à partir d'une particule quelconque. Elle est par définition reliée à la probabilité de trouver une particule dans une fine calotte à une distance  $r$  d'une particule donnée. Sa définition pour un système de  $N$  particules aux positions  $\{\mathbf{r}_i\}$  et de densité  $\rho$ , supposé homogène et isotrope, est donnée par [6]

$$g(r) = \frac{1}{\rho N} \left\langle \sum_{1 \leq i \neq j \leq N} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i + \mathbf{r}_j) \right\rangle. \quad (\text{II.3.1})$$

Les extrema de cette fonction sont une marque de l'ordre translationnel : la présence d'un pic à  $r_0$  signifie qu'en moyenne la probabilité de trouver une particule à la distance  $r_0$  d'une autre particule sera grande. Le nombre moyen de particules dans la couronne comprise entre les distances  $r$  et  $r + dr$  d'une particule s'exprime simplement comme

$\rho g(r)dA$ , où  $dA$  est le volume de l'espace entre ces deux couronnes, qui vaut  $dA = 2\pi R^2 \sin \theta d\theta$  sur la sphère.

Le calcul de  $g(r)$  ne donne aucune information sur l'ordre orientationnel de liaison du système (qui pourrait être caractérisé à partir d'un paramètre d'ordre local  $\psi_6$  associé à l'ordre hexatique [76]). Il s'agit d'une quantité moyennée sur toutes les directions. Pour un liquide, la fonction de distribution de paires converge vers 1 après seulement quelques oscillations, ce qui traduit l'absence d'ordre translationnel à longue portée; celui-ci est purement local. Le système apparaît alors comme homogène à une distance de quelques  $\sigma$  d'une particule. A l'inverse, pour un cristal, la fonction  $g(r)$  présente de nombreux pics de hauteur finie à longue portée. En plus d'avoir une interprétation simple et intuitive, la fonction  $g(r)$  présente l'intérêt d'être mesurable expérimentalement via le facteur de structure statique par des expériences de diffusion.

Comme expliqué précédemment, le passage dans le régime "surfondu" sous la température de cristallisation évitée  $T^*$  ne se traduit pas par un changement important de  $g(r)$ . Numériquement, on calcule  $g(r)$  en 1) sélectionnant aléatoirement (suivant une distribution uniforme) une particule d'indice  $i_0$  parmi les  $N$ , 2) divisant le système, qu'il évolue sur la sphère  $S^2$  ou sur le plan  $E^2$ , en un certain nombre de couronnes  $N_{\text{COUR}}$  d'épaisseur  $\Delta r$  et centrées sur la particule  $i_0$ , 3) en comptant le nombre  $N_p(j)$  de particules dans la  $j$ -ème couronne. La valeur associée à la  $j$ -ème couronne est alors

$$g((j + 0.5)\Delta r) = \frac{2N_p(j)}{\rho(S_{j+1} - S_j)},$$

$S_j$  étant l'aire de la couronne  $j$ , soit dans le cas sphérique  $S_j = 2\pi \cos(j\Delta r)$ . On répète alors les opérations 1), 2) et 3) sur un grand nombre de configurations pour estimer la moyenne canonique dans (II.3.1). La moyenne étant définie sur des configurations indépendantes, il faut que le temps  $t_{\text{sep}}$  séparant le choix de deux configurations sur lesquelles on effectue ces opérations soit suffisamment long de sorte que le système se soit partiellement décorrélé. En pratique, étant donné que l'on souhaite moyenner sur suffisamment de configurations, au moins une centaine, on ne peut pas choisir une valeur très importante de  $t_{\text{sep}}$  et celui est, particulièrement dans le régime "surfondu", inférieur au temps de relaxation. Dans nos simulations, nous définissons ce temps comme  $t_{\text{sep}} = t_{\text{simu}}/n\text{conf}$ , où  $t_{\text{simu}}$  désigne le temps total de simulation et  $n\text{conf}$  le nombre de configurations sur lesquelles on souhaite calculer la moyenne, en général nous choisissons  $n\text{conf} = 1000$ , afin de limiter les fluctuations statistiques.

Sur  $S^2$ , la distance maximale sur laquelle on peut calculer  $g(r)$  est imposée par le fait que l'espace soit fini. On ne dépasse pas la distance  $\pi R$  qui correspond à la distance maximale entre deux points. D'autre part, plus on se rapproche du point diamétralement opposé  $M'$  au point  $M$  dont on est parti, plus la taille des couronnes se réduit, ce qui limite la statistique du nombre de particules dans celles-ci et donc du  $g(r)$ ; en pratique on observe des oscillations liées à ce phénomène à l'approche de  $r = \pi R$ , et il faut donc s'arrêter à une distance légèrement inférieure. Sur le plan  $E^2$ , il y a également ce problème en raison des conditions aux limites périodiques. Celui-ci étant représenté par une boîte de taille linéaire  $L$ , la distance typique à ne pas dépasser est  $L/2$ .

### Facteur de structure statique

Une autre grandeur intéressante pour caractériser la distribution statique d'un système est le *facteur de structure statique*, fonction duale de  $g(r)$ , qui est défini, pour un vecteur d'onde  $\mathbf{k}$ , par

$$S(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \langle \rho_{\mathbf{k}}^* \rho_{\mathbf{k}} \rangle,$$

avec  $\rho_{\mathbf{k}}$  la transformée de Fourier de la densité microscopique  $\rho(\Omega)$ , dont l'expression sur  $S^2$  est  $\rho(\Omega) = \sum_{i=1}^N \delta(\theta - \theta_i) \delta(\phi - \phi_i) / (R^2 \sin \theta_i)$ , où  $\Omega = (\theta, \phi)$  désigne une position donnée. L'expression de  $\rho_{\mathbf{k}}$  sur  $S^2$  est la suivante, voir l'annexe C.1.7 :

$$\begin{aligned} \rho_{\mathbf{k}} &= \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} R^2 \int_{S^2} d\Omega Y_{\mathbf{k}}^*(\Omega) \rho(\Omega), \\ &= \sum_{i=1}^N Y_{\mathbf{k}}^*(\Omega_i), \end{aligned}$$

avec  $\mathbf{k} = (k, l)$ ,  $k$  et  $l$  étant des entiers tels que  $k \geq 0$ ,  $-k \leq l \leq k$ . Le facteur de structure statique ne dépend que de  $k$  pour un système homogène et isotrope. Il a pour expression, voir l'annexe C.2 :

$$S(k) = \frac{1}{N} \sum_{i,j} \left\langle P_k \left( \cos \left( \frac{r_{i,j}}{R} \right) \right) \right\rangle,$$

où  $P_k$  désigne le polynôme de Legendre d'ordre  $k$  et  $r_{i,j}$  la distance entre les particules  $i$  et  $j$ .

Le facteur de structure statique correspond à la valeur à  $t = 0$  du facteur de structure dynamique  $F(\mathbf{k}, t)$ . Pour un système homogène,  $S(\mathbf{k})$  est relié à la fonction de distribution de paires par

$$S(\mathbf{k}) = 1 + \rho \hat{g}(\mathbf{k}), \quad (\text{II.3.2})$$

où  $\hat{g}(\mathbf{k})$  est la transformée de Fourier de  $g(r)$ .

Le facteur de structure statique, tout comme la fonction  $g(r)$ , donne une information sur la distribution translationnelle de matière, la présence d'un ordre étant également marquée par un pic. Celui-ci peut être obtenu par des expériences de diffusion de rayons X ou de neutrons [6]. On peut en effet montrer que la section efficace de diffusion dans un angle solide donné est une fonction affine de  $S(\mathbf{k})$  où  $\mathbf{k}$  représente la différence entre le vecteur d'onde incident et le vecteur d'onde diffusé. Par application de la transformée de Fourier inverse à (II.3.2), on peut ensuite remonter à  $g(r)$ .

### II.3.2 Observables dynamiques

Comme nous l'avons déjà vu dans le premier chapitre, le comportement vitreux est essentiellement mis en évidence par le biais de fonctions de corrélation dynamiques, qui permettent notamment de montrer le ralentissement colossal de la dynamique lorsque le système est refroidi ou lorsque sa densité est augmentée. Nous nous attendons à un

tel comportement sur  $S^2$  en raison de la présence de courbure et donc de frustration.

### Fonction intermédiaire incohérente de diffusion

La grandeur essentielle que nous avons calculée pour mettre en évidence un comportement vitreux est la fonction intermédiaire incohérente de diffusion  $F_s(\mathbf{k}, t)$ , dont la définition est donnée dans I.2.1. Elle ne dépend que du premier nombre d'onde  $k$  du vecteur  $\mathbf{k} = (k, l)$  pour un système homogène et isotrope. Son expression explicite sur  $S^2$  est la suivante (voir l'annexe C.2) :

$$F_s(k, t) = \frac{1}{N} \sum_i \left\langle P_k \left( \cos \left( \frac{r_i(t)}{R} \right) \right) \right\rangle,$$

où  $r_i(t)$  est la distance parcourue par  $i$  entre 0 et  $t$ . Nous avons choisi  $k$  égal à la partie entière de  $2\pi R/\sigma$ , afin de sonder la dynamique à l'échelle correspondant à la distance typique entre 2 particules voisines,  $\sigma$ .

La moyenne canonique  $\langle \cdot \rangle$  est en pratique remplacée par une moyenne temporelle, comme pour le calcul de  $g(r)$ . Nous calculons là aussi cette moyenne sur un nombre de configurations de l'ordre de 1000. La fonction est calculée à 50 ou 100 instants différents, suivant les simulations. La durée du calcul de  $F_s(k, t)$  est du même ordre que celle du reste de la simulation. Remarquons qu'il serait donc plus difficile de calculer le facteur de structure dynamique total  $F(k, t)$ , sauf dans le régime liquide ou très légèrement "surfondu", ce calcul nécessitant d'effectuer une somme supplémentaire sur toutes les particules du système et devenant donc très important en comparaison avec le reste du temps de simulation.

Le temps de relaxation est alors défini comme le temps  $\tau$  au bout duquel  $F_s(k, t)$  atteint la valeur 0.1. Afin de minimiser l'erreur sur la détermination de sa valeur, il est nécessaire de calculer  $F_s(k, t)$  sur des temps suffisamment longs (typiquement sur un temps de l'ordre de 10 fois le temps de relaxation), mais également de s'assurer que le système est suffisamment équilibré.

Rappelons en effet que l'on n'étudie pas l'état vitreux, par essence hors équilibre, mais le régime "surfondu" (intermédiaire entre un état liquide "normal" et l'état vitreux) où le système relaxe toujours vers l'équilibre, bien que plus lentement que dans le régime liquide. Cette condition de proximité à l'équilibre peut être vérifiée grâce au calcul de  $F_s(k, t)$  lui-même. En pratique, on teste un temps de convergence vers l'équilibre arbitraire, puis on calcule  $F_s(k, t)$  et on compare ce temps au temps de relaxation  $\tau$  extrait de  $F_s(k, t)$ . Si ce temps est inférieur à  $\tau$ , on l'augmente en choisissant une valeur au moins égale à quelques  $\tau$ .

Une autre façon de s'assurer que le système est suffisamment équilibré est de vérifier que les valeurs de  $F_s(k, t)$  ne dépendent pas du temps de convergence choisi. Si l'on effectue deux simulations, avec des temps d'équilibrage du système  $t_0$  et  $t_1 > t_0$ , après lesquels on calcule  $F_s(k, t)$ , il s'agit donc de vérifier que les deux courbes de  $F_s(k, t)$  se superposent. Si ce n'est pas le cas, en général on observe un décalage en temps des deux courbes, ce qui est la marque d'un vieillissement du système, et il faut donc augmenter  $t_0$ .

### Déplacement moyen

D'autres grandeurs peuvent servir à caractériser la dynamique des particules. En particulier, le déplacement moyen et le déplacement carré moyen sont deux grandeurs souvent étudiées car elles permettent d'estimer le déplacement typique d'une particule sur une durée donnée, de mettre en évidence le ralentissement visqueux et différents régimes de déplacement suivant l'échelle de temps choisie. Nous avons étudié le déplacement moyen

$$\langle r(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle r_i(t) \rangle,$$

où  $\langle r_i(t) \rangle$  désigne la distance géodésique moyenne entre les positions de la particule  $i$  aux instants 0 et  $t$ . La moyenne canonique  $\langle \cdot \rangle$  est ici aussi remplacée par une moyenne temporelle, et le temps de calcul de  $\langle r(t) \rangle$  est comparable à celui de  $F_s(k, t)$ .

### Déplacements individuels

Il est également possible de suivre les trajectoires individuelles d'une fraction de particules. Ceci ne permet pas d'obtenir d'informations sur le comportement global du système. Cependant si les particules sont bien choisies, on peut montrer la présence d'hétérogénéités dynamiques, certaines d'entre elles se déplaçant sur de grandes échelles tandis que d'autres restent localisées et ne font que vibrer autour d'une position d'équilibre. En pratique, le suivi de 20 particules choisies aléatoirement nous a permis de mettre en évidence ce phénomène. Le coût en temps de calcul lié au suivi de quelques trajectoires individuelles est négligeable, et on peut donc simuler la dynamique du système beaucoup plus rapidement qu'en calculant les fonctions de corrélation décrites précédemment. Nous nous sommes également intéressés à l'évolution au cours du temps du nombre de voisins de quelques particules, nous présentons les résultats dans le chapitre sur les défauts [IV](#). Le suivi des déplacements individuels de particules permet de mettre en évidence le phénomène d'intermittence typique des liquides surfondus que nous avons déjà décrit dans le premier chapitre.

## II.4 Résultats

Nous avons effectué l'essentiel de nos simulations à densité  $\tilde{\rho}$  fixée, en faisant varier la température pour jouer sur l'état du système. La valeur que nous avons prise,  $\tilde{\rho} = 0.92$ , est suffisamment importante pour éviter un problème que nous avons observé à des densités plus faibles, où de grandes régions vides apparaissent, comme illustré sur la figure [II.4](#), ce qui rend le système fortement inhomogène. Pour  $\tilde{\rho} = 0.92$ , et une température suffisamment faible, l'ordre local des particules est quasiment hexatique : la majorité des particules ont 6 plus proches voisins. Nous reviendrons sur l'étude du reste des particules, appelées "défauts", dans le chapitre [IV](#). Nous avons alors étudié le système pour plusieurs rayons de courbure différents,  $R/\sigma = 7.2, 9.3, 13.2, 18.5$  et  $32.3$ , correspondant respectivement à  $N = 600, 1000, 2000, 4000$  et  $12000$ . Nous avons repris ces courbures pour l'étude du couplage de modes sur  $S^2$ , voir le chapitre [III](#). La

température réduite varie de  $T = 3$  à  $0.4$  pour  $N = 1000$  à  $4000$ . A  $N = 12000$ , nous n'avons pas pu étudier un système à l'équilibre en dessous de  $T = 0.7$ . Nous montrons alors que le système passe dans un régime "surfondu" pour  $T$  de l'ordre de  $1.3$ , quelle que soit la courbure. L'effet de courbure sur la dynamique est cependant notable une fois le régime "surfondu" atteint.

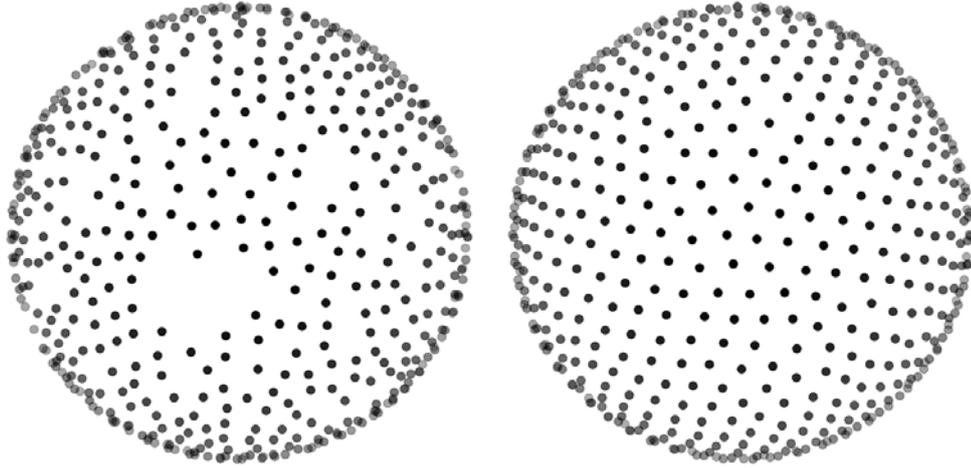


Fig. II.2 : Configurations d'équilibre d'un système de  $N = 1000$  particules pour  $T = 0.7$  et  $\tilde{\rho} = 0.6$  (gauche),  $\tilde{\rho} = 0.92$  (droite). Des zones vides de taille plusieurs  $\sigma$  apparaissent à  $\tilde{\rho} = 0.6$ , ce qui rend le système beaucoup moins homogène qu'à  $\tilde{\rho} = 0.92$ .

#### II.4.1 Fonction de distribution de paires

Nous avons comparé le comportement de  $g(r)$  pour  $\tilde{\rho} = 0.92$  et  $T$  variant de  $2$  à  $T = 0.8$ , sur  $E^2$  et sur  $S^2$ . Pour  $R/\sigma = 9.3$ , les courbes de  $g(r)$  en fonction de  $r/\sigma$  sont présentées sur le graphe du haut de la figure II.3. Le système est de plus en plus structuré lorsque  $T$  diminue, ce qui est marqué par une augmentation de la valeur des pics du  $g(r)$ . Cependant, le comportement est différent sur  $S^2$  et  $E^2$ , aux basses températures. Sur  $S^2$ , la hauteur des pics décroît à toute température lorsque  $r$  augmente, jusqu'à presque s'annuler, ce qui est typique d'un liquide : aux grandes distances le système apparaît comme homogène et il n'y a pas d'ordre à longue portée. En revanche, sur  $E^2$ , les pics gardent une hauteur à peu près constante aux températures les plus basses (courbes bleues), ce qui prouve l'existence d'un ordre statique à longue portée. La température de cristallisation sur  $E^2$  à la densité choisie est  $T^* \approx 1.3$ . Pour  $T > T^*$  le système est liquide, et  $g(r)$  converge vers 1 aux grandes distances. Pour  $T < T^*$ , le système est cristallin et présente une structure hexagonale, ce qui se traduit sur  $g(r)$  par l'existence de pics de taille finie à longue portée. Ces courbes sont une bonne illustration de l'évitement de la cristallisation lorsque le système est courbé ; le système cristallise sur  $E^2$  mais pas sur  $S^2$ .

Mentionnons que la question de la cristallisation dans le plan euclidien n'est pas triviale puisqu'il existe plusieurs scénarios la décrivant. Celle-ci peut être décrite comme

une transition "faiblement du premier ordre", c'est-à-dire une transition du premier ordre mais dont le paramètre d'ordre présente un saut faible à la transition. Un second scénario décrit la cristallisation par la succession de deux transitions distinctes, la phase intermédiaire entre le liquide et le cristal, appelée "phase hexatique", présentant des propriétés spécifiques. L'existence de cette phase a été établie dans des simulations numériques d'un modèle de sphères dures dans le plan [72, 94]. Nous revenons sur cette seconde description dans la section IV.1.2 du chapitre IV. Ainsi, lorsque nous parlons de la température de cristallisation  $T^*$ , il ne s'agit pas d'une température très bien définie mais plutôt d'une estimation permettant de séparer le régime clairement liquide du régime clairement "surfondu".

Le graphe du bas de la figure II.3 montre l'effet de courbure sur  $g(r)$ . Les deux courbes, correspondant toutes deux à  $\tilde{\rho} = 0.92$  et  $T = 0.8$  mais à deux rayons différents,  $R/\sigma = 13.2$  et  $R/\sigma = 18.5$ , ne se superposent pas parfaitement. Bien qu'elles soient très proches, les pics sont plus marqués pour le rayon le plus important. Ainsi, à basse température, augmenter le rayon de courbure tend à rendre le système un peu plus structuré. Nous verrons dans le chapitre IV que des régions hexatiques de plus en plus grandes apparaissent lorsque  $R/\sigma$  augmente (celles-ci sont cependant séparées par des lignes de défauts qui sont une marque de l'évitement de la cristallisation).

L'ordre statique translationnel varie peu sur  $S^2$  en dessous de  $T^*$ . Qu'en est-il de la dynamique? Nous montrons dans la suite que celle-ci ralentit fortement, et que le système se comporte comme un liquide surfondu.

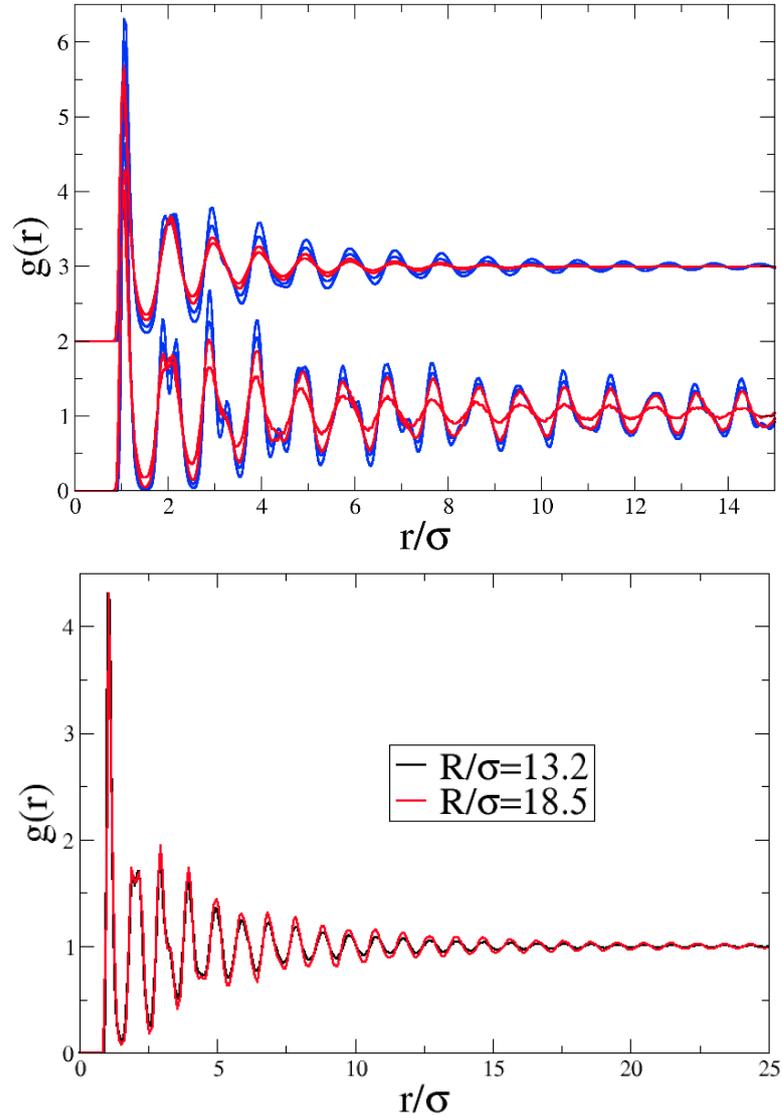


Fig. II.3 : (Haut) Fonction de distribution de paires  $g(r)$  en fonction de la distance géodésique adimensionnée  $r/\sigma$  pour un système de 1000 particules, une densité  $\tilde{\rho} = 0.92$  et les températures  $T = 2$ ,  $T = 1.3$  (rouge),  $T = 1$  et  $T = 0.8$  (bleu). Les courbes du dessus sont celles obtenues sur  $S^2$ , décalées de 2 suivant l'axe des ordonnées. Celles du bas sont obtenues sur  $E^2$ . (Bas)  $g(r)$  pour un système à  $\tilde{\rho} = 0.92$ ,  $T = 0.8$  et  $R/\sigma = 13.2$  (noir),  $R/\sigma = 18.5$  (rouge). L'ordre est très légèrement plus marqué pour le rayon de courbure le plus élevé.

#### II.4.2 Fonction intermédiaire incohérente de diffusion

La fonction  $F_s(k, t)$  est la principale fonction dynamique que nous avons étudiée. Nous l'avons calculée pour chaque courbure et chaque température choisies. Le graphe du haut de la figure II.4 présente  $F_s(k, t)$  pour  $\tilde{\rho} = 0.92$ ,  $R/\sigma = 9.3$ , et  $T$  variant de 3 à

0.4. Celui-ci est représenté en fonction du logarithme du temps adimensionné par le temps de relaxation local  $\tau_0$ . Aux températures les plus élevées, la relaxation est quasi-exponentielle, ce qui est typique du régime liquide. Notons que l'exponentielle apparaît comme un plateau horizontal lorsque  $t \rightarrow 0$  car on représente  $F_s(k, t)$  en fonction de  $\log(t)$ . Lorsque l'on diminue  $T$ , on observe simultanément que a)  $F_s(k, t)$  décroît vers 0 sur des échelles de temps de plus en plus longues, qui augmentent de plusieurs décades au total, et b)  $F_s(k, t)$  se déforme pour faire apparaître un épaulement aux températures les plus basses, et s'ajuste par une exponentielle étirée  $F_s(k, t) \propto e^{-(t/\tau)^\beta}$  aux temps longs; ceci permet alors de distinguer trois échelles de temps. Ces deux points sont caractéristiques des liquides surfondus, comme nous l'avons décrit dans la section I.2.1.

Nous avons ici aussi étudié l'effet de courbure, illustré par les deux graphes du bas de la figure II.4, qui présentent  $F_s(k, t)$  pour  $\tilde{\rho} = 0.92$ , les deux rayons de courbure  $R/\sigma = 18.5$  (correspondant à  $N = 4000$ ) et  $32.3$  ( $N = 12000$ ), et une température variant de 3 à 0.6 pour la première courbure et de 3 à 0.7 pour la seconde. Nous ne sommes pas descendus à une température aussi basse pour  $R/\sigma = 32.3$  en raison de limitations numériques; le temps de calcul est déjà conséquent à  $T = 0.7$ , de l'ordre de la semaine sur les machines parallèles que nous avons utilisées. La première observation que nous faisons est l'augmentation du temps de relaxation typique (défini comme le temps  $\tau$  au bout duquel  $F_s(k, t) = 0.1$ ), lorsque  $R/\sigma$  est augmenté.

La figure II.5 présente  $F_s(k, t)$  pour les mêmes paramètres physiques que précédemment, mais en fonction de  $t/\tau$ . Cette visualisation rend un peu mieux compte de la dynamique aux temps courts et aux temps intermédiaires.

Il est également intéressant d'étudier le type de décroissance de cette fonction. A  $R/\sigma = 9.3$  et  $18.5$ , on passe d'une décroissance quasi-exponentielle à haute température à une décroissance sur plusieurs échelles de temps avec un épaulement aux temps intermédiaires, pour les températures les plus basses. La relaxation aux temps longs est bien décrite par une exponentielle étirée  $F_s(k, t) \propto e^{-(t/\tau)^\beta}$ , où  $\beta < 1$ . En bas à gauche de chaque graphe de la figure II.5, nous avons représenté le coefficient  $\beta$  en fonction de  $1/T$ . Celui-ci décroît d'environ 0.95 dans le régime liquide à une valeur de l'ordre de 0.5 pour  $R/\sigma = 9.3$  et  $18.5$  (resp. 0.3 pour  $R/\sigma = 32.3$ ) dans le régime fortement "surfondus". La décroissance de  $\beta$  est une caractéristique classique des liquides surfondus, généralement interprétée comme la marque de déplacements collectifs, comme nous l'avons vu dans la section I.4.

Cependant, à  $R/\sigma = 32.3$ , l'épaulement n'apparaît pas, même à  $T = 0.7$ , alors qu'il commence à apparaître aux autres courbures. On peut envisager plusieurs explications de ce fait : 1) le système n'est pas encore équilibré, 2) l'épaulement apparaît à une température inférieure à  $T = 0.7$  pour  $R/\sigma = 32.3$ , 3) le type de relaxation est différent et ne présente pas d'épaulement à  $R/\sigma = 32.3$ .

L'hypothèse 1) ne peut pas être totalement exclue, car il est difficile de bien équilibrer le système aux basses températures. Cependant, nous avons effectué plusieurs simulations pour chaque température et diverses durées de la première phase (où les vitesses sont réajustées), et vérifié la superposition des courbes. Ceci est un critère d'absence de vieillissement, et nous envisageons donc plutôt les autres hypothèses. L'hypothèse 3) semble plus crédible que la 2) pour deux raisons. D'une part, l'épaulement apparaît à la même température, autour de  $T = 0.8$ , pour les autres courbures, et

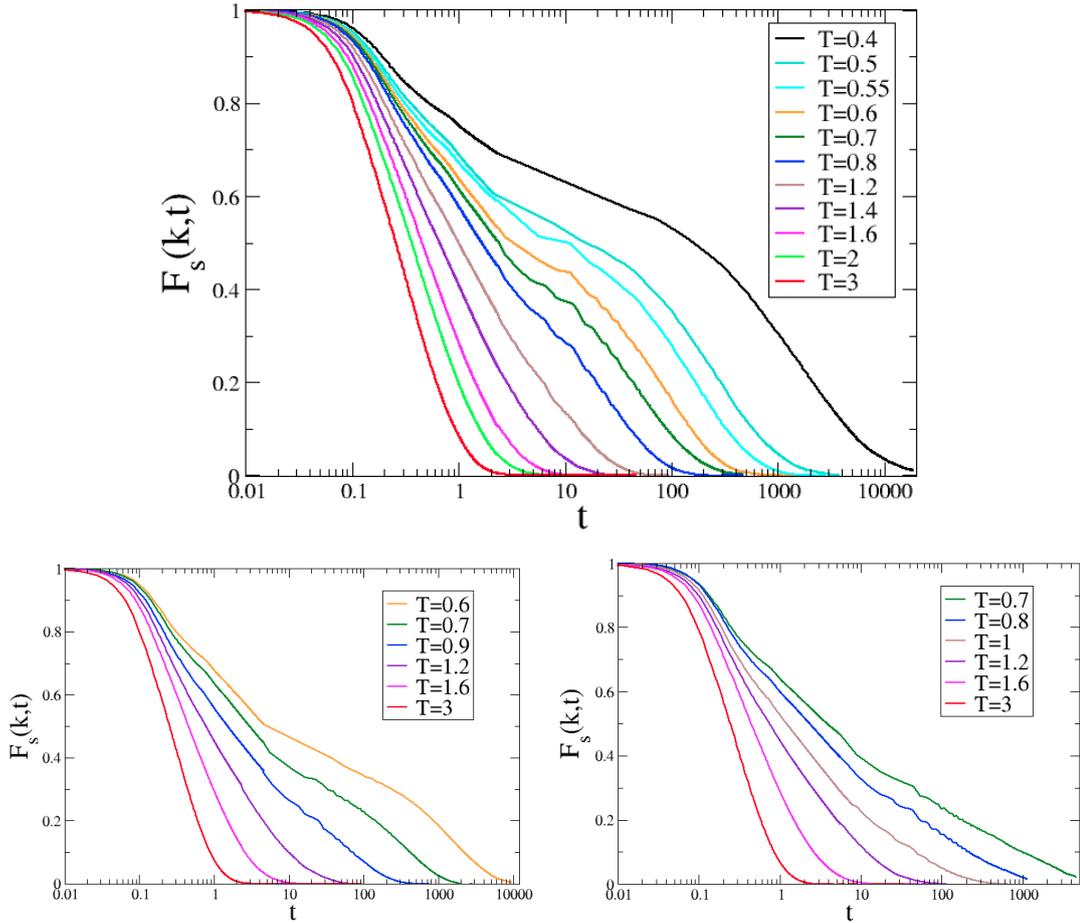


Fig. II.4 : (Haut) Fonction intermédiaire de diffusion incohérente  $F_s(k,t)$  sur  $S^2$ , représentée en fonction du logarithme du temps pour un système de 1000 particules (correspondant à  $R/\sigma = 9.3$ ), une densité  $\bar{\rho} = 0.92$  et des températures variant de  $T = 3$  à  $T = 0.4$ . La relaxation est exponentielle à haute température et présente un épaulement à basse température, ce qui est caractéristique des liquides surfondus. (Bas) Fonction  $F_s(k,t)$  pour un système à  $\bar{\rho} = 0.92$  de 4000 particules (gauche) et 12000 particules (droite), correspondant respectivement à  $R/\sigma = 18.5$  et  $R/\sigma = 32.3$ . La température varie de 3 à 0.6 pour  $N = 1000$  et de 3 à 0.7 pour  $N = 12000$ . Il ne semble pas y avoir d'épaulement à  $N = 12000$ .

nous ne saurions expliquer pourquoi il apparaîtrait à une température plus faible si l'on augmente  $R/\sigma$ . D'autre part, l'existence d'un épaulement à  $2D$  pourrait être la conséquence d'un effet de taille finie. Flenner et Szamel ont récemment montré par l'étude de systèmes de Lennard-Jones bidisperses à  $2D$  et  $3D$  en géométrie euclidienne que l'épaulement n'était présent qu'à  $3D$ . [95]. Le système qu'ils ont étudié à  $2D$  étant grand et avec des conditions limites périodiques, il est possible que pour de grands rayons  $R/\sigma$  on retrouve le même type de comportement. Notons toutefois qu'en variant  $R/\sigma$ , on ne se contente pas de changer la taille du système mais également la courbure

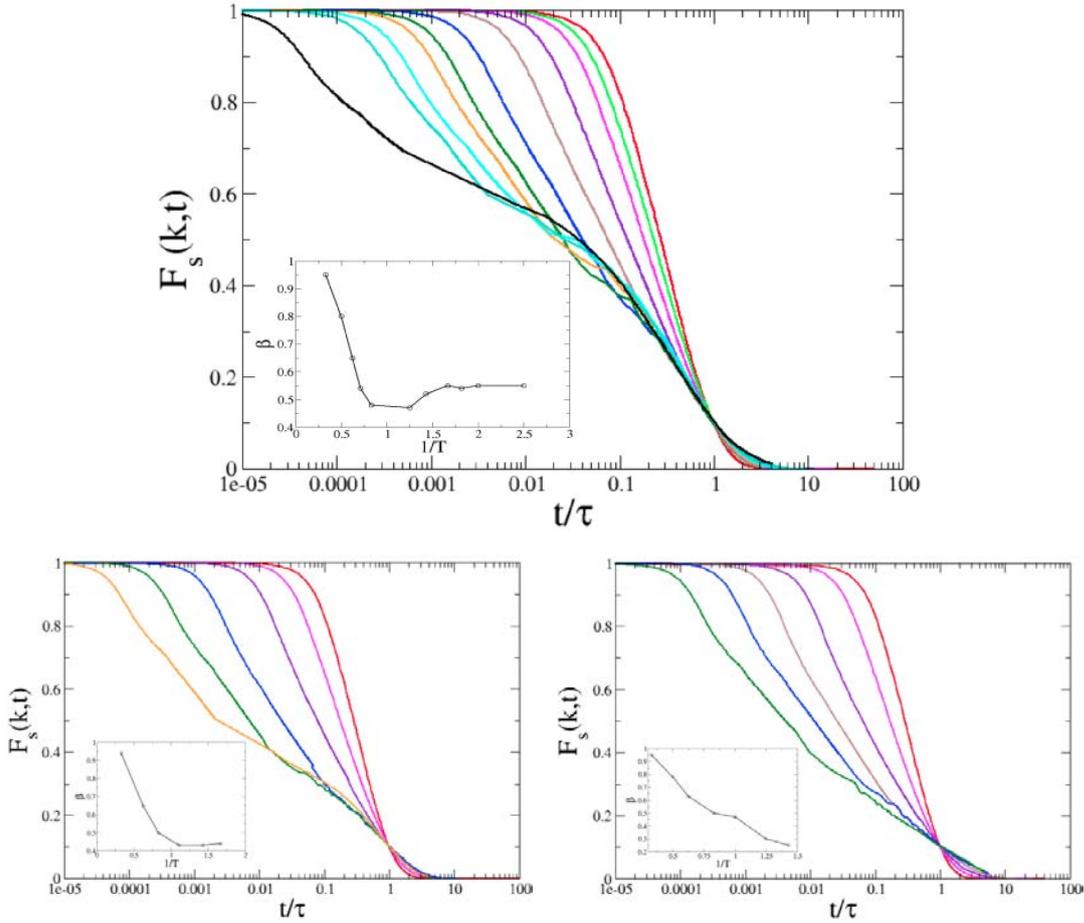


Fig. II.5 :  $F_s(k,t)$  pour les mêmes paramètres physiques que sur la figure II.4 mais en fonction de  $t/\tau$ , où  $\tau$  est le temps de relaxation du régime  $\alpha$ . En bas à gauche de chaque graphe, on représente le coefficient  $\beta$  de l'exponentielle étirée en fonction de  $1/T$ .

et donc la physique. Il est impossible sur la sphère de modifier la taille du système à densité fixée, sans modifier la courbure (contrairement au plan hyperbolique  $H^2$ ), rendant ainsi difficile de discriminer un effet de taille finie d'un effet de courbure.

Il existe une autre explication possible justifiant l'hypothèse 3). Krakoviack a en effet montré, dans le cadre de la théorie de couplage de modes (MCT) en milieu confiné [96], qu'en confinant suffisamment les particules étudiées, on pouvait obtenir une relaxation logarithmique ne présentant pas d'épaule, ce qui se rapproche de notre résultat aux grands  $R/\sigma$ . Notre système n'est pas confiné (en tant que système 2D, puisque toutes les particules se déplacent), quel pourrait donc être l'équivalent du confinement dans le travail de Krakoviack ? Comme expliqué précédemment, nous observons l'apparition de grandes régions hexatiques séparées de défauts aux grands  $R/\sigma$  (voir chapitre IV). Les régions hexatiques sont peu mobiles en comparaison avec les défauts et on pourrait imaginer qu'elles jouent un rôle analogue aux obstacles en

MCT confinée. Cette explication est limitée par le fait que toutes les particules se déplacent, le rapport entre le déplacement typique d'une particule hexatique et d'un défaut n'étant pas si faible, comme nous le verrons également.

La sensibilité de  $F_s(k, t)$  à la température est très importante et il est intéressant d'étudier le temps de relaxation typique en fonction de  $T$ .

### II.4.3 Fragilité en fonction de la température et de la courbure

Le temps de relaxation croît d'au moins 3 décades entre le régime liquide et le régime fortement "surfondu". Nous représentons sur la figure II.6 les courbes du temps de relaxation en fonction de  $1/T$ , pour les 5 courbures étudiées. Celle-ci met en évidence plusieurs propriétés importantes. Le temps de relaxation  $\tau$  est indépendant de la courbure pour des températures supérieures à 1.5 environ. En dessous de cette température,  $\tau$  augmente à température fixée, si l'on augmente  $R/\sigma$ .

Nous ajustons les données par une loi VFT (I.1.2). Les paramètres d'ajustement  $D$  et  $T_0$  varient de façon importante avec la courbure :  $D$  varie de 56 à 7.6 et  $T_0$  de 0.06 à 0.4, lorsque  $R/\sigma$  varie de 7.2 à 32.3. La diminution du coefficient  $D$  marque le ralentissement de la dynamique lorsque le rayon de courbure augmente. La température  $T_0$  peut être comprise comme une estimation d'une température de transition vitreuse idéale où la dynamique se bloquerait totalement et  $\tau$  divergerait. Son augmentation avec  $R/\sigma$  signifie que la transition semble d'autant plus favorisée que le rayon augmente, ce qui est cohérent avec un ralentissement plus important.

Gardons à l'esprit qu'il ne s'agit que d'un ajustement permettant d'extrapoler le comportement supposé à très basse température; ce régime n'est pas observable numériquement par définition car il faudrait se placer sur des durées inaccessibles en pratique. Cependant, nous verrons dans le chapitre III sur le couplage de modes sphérique que celui-ci prédit un comportement similaire pour l'évolution de la température de blocage dynamique en fonction de la courbure.

Ainsi, le paramètre  $R/\sigma$  contrôle directement la dynamique "surfondu" en augmentant la valeur du temps de relaxation du régime  $\alpha$  et le caractère fragile du système. Ce dernier passe d'un liquide fort à  $R/\sigma = 7.2$  à un liquide de plus en plus fragile, présentant un net caractère super-Arrhenien marqué par un changement de pente autour de  $T = 1.5$ . Ces résultats sont cohérents avec ceux de Sausset [8]. L'intérêt par rapport aux résultats de Sausset est de permettre de développer certaines applications expérimentales; on peut ainsi espérer construire des systèmes ayant une dynamique vitreuse contrôlée via la courbure, ce qui n'est pas possible en géométrie hyperbolique ( $H^2$  ne peut pas être plongé dans l'espace euclidien  $\mathbb{R}^3$ ).

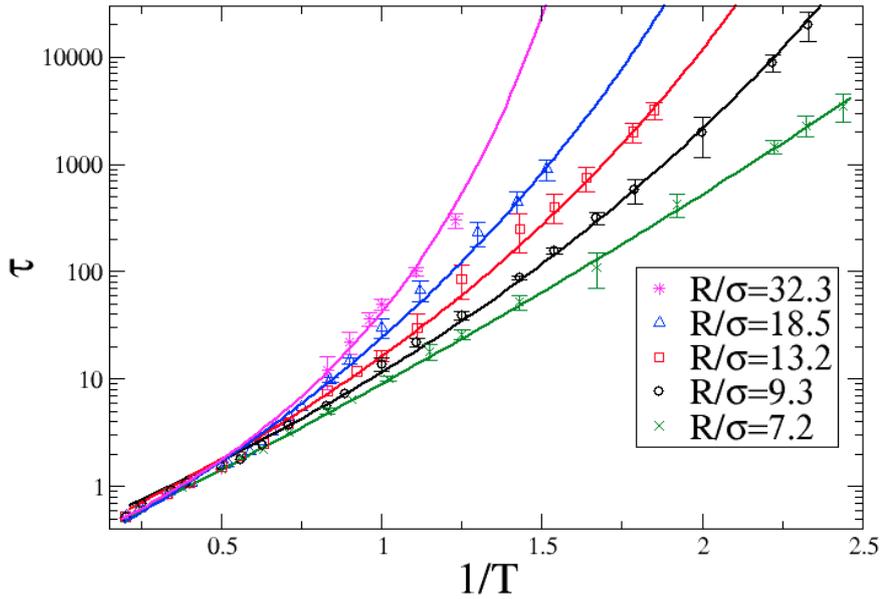


Fig. II.6 : Temps de relaxation en fonction de  $1/T$  pour les 5 rayons de courbure étudiés,  $\tilde{\rho} = 0.92$  et des températures variant de  $T = 3$  à  $T = 0.4$ . La relaxation est de type Arrhenius et s'apparente à un vert fort pour  $R/\sigma = 7.2$ , puis présente un comportement de type super-Arrhenius de plus en plus marqué lorsque l'on augmente  $R/\sigma$ , s'apparentant alors à un liquide fragile.

#### II.4.4 Effet de la variation de la densité à température fixée

Nous avons essentiellement travaillé à la densité  $\tilde{\rho} = 0.92$  et varié la température et la courbure. Il est cependant intéressant de comparer l'effet de la densité à celui de la température. La figure II.7 présente  $F_s(k, t)$  pour  $R/\sigma = 9.3$ ,  $T = 0.7$  et des densités allant de 0.7 (courbe rouge) à 0.95 (courbe noire). Le comportement de  $F_s(k, t)$  est très similaire à ce que nous avons observé en variant  $T$  à  $\tilde{\rho} = 0.92$  fixé; la décroissance est exponentielle sur un temps de l'ordre de  $\tau_0$  pour les densités les plus faibles, et ralentit lorsque  $\tilde{\rho}$  augmente, avec apparition d'un épaulement à partir de  $\tilde{\rho} = 0.9$  environ. Rappelons qu'aux densités les plus basses, les configurations instantanées du système présentent des régions vides; ceci est problématique pour l'étude de l'ordre statique mais ne semble pas apparaître sur la fonction  $F_s(k, t)$ .

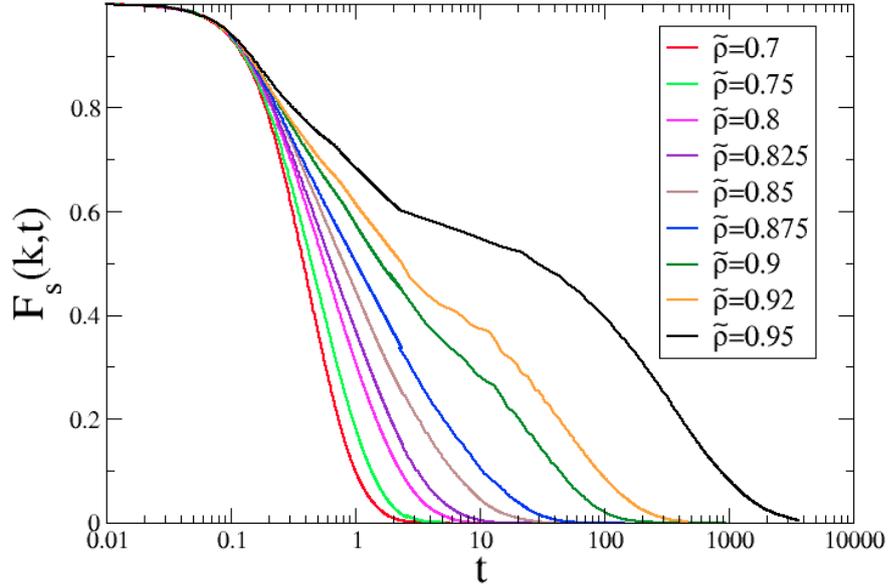


Fig. II.7 : Fonction  $F_s(k, t)$  pour  $R/\sigma = 9.3$ ,  $T = 0.7$  et  $\tilde{\rho}$  allant de 0.7 à 0.95. L'effet d'augmenter  $\tilde{\rho}$  à  $T$  fixé est comparable à celui de diminuer  $T$  à  $\tilde{\rho}$  fixé.

#### II.4.5 Déplacement moyen et brisure de la relation de Stokes-Einstein

L'autre grandeur dynamique à laquelle nous nous sommes intéressés est le déplacement moyen total des particules  $\langle r(t) \rangle$ , défini à partir des distances géodésiques entre la position à  $t = 0$  d'une particule et sa position à  $t$ . On étudie souvent plutôt le déplacement carré moyen, mais celui-ci a essentiellement le même comportement que le déplacement moyen.

Le déplacement moyen passe d'un régime balistique aux temps courts, où les interactions ne sont pas ressenties par les particules, à un régime diffusif  $\langle r(t) \rangle \sim \sqrt{t}$  aux temps longs. Ces deux régimes limites sont séparés par un régime intermédiaire présentant un léger épaulement, déjà présent à haute température mais qui s'accroît lorsque celle-ci diminue. Ces caractéristiques sont classiques et correspondent à la description faite dans la section I.2.2. La valeur du déplacement moyen sur une durée de l'ordre du temps de relaxation  $\alpha$  est environ égale à  $\sigma$ ; cette fonction ne rend pas compte des déplacements importants sur plusieurs  $\sigma$  pouvant se produire et jouant d'ailleurs un rôle central dans la relaxation aux temps longs. Pour rendre compte de déplacements plus importants, nous avons aussi regardé les déplacements de particules individuelles (voir section II.4.6) ainsi que le déplacement moyen des défauts (voir chapitre IV).

L'effet de courbure est-il notable? La figure II.8 présente le déplacement moyen pour  $\tilde{\rho} = 0.92$ , des températures variant de 2 à 0.8 et les courbures  $R/\sigma = 9.3$  (graphe de gauche) et 18.5 (droite). La courbure semble n'avoir que peu d'effet sur  $\langle r(t) \rangle$ . Afin d'évaluer quantitativement cet effet aux temps longs, nous avons ajusté  $\langle r(t) \rangle$  suivant la relation  $\langle r(t) \rangle \sim (Dt)^{0.5}$ , où  $D$  est un coefficient de diffusion. Le terme "diffusion" fait référence au déplacement aux temps longs d'une particule suivant une marche aléatoire

simple ; le coefficient de diffusion  $D$  est généralement défini via le déplacement carré moyen, et non le déplacement moyen, par  $\langle r^2(t) \rangle \sim Dt$ . Notre coefficient  $D$  permet ainsi d'estimer la vitesse moyenne de déplacement aux temps longs. Entre  $T = 2$  et  $T = 0.8$ , il varie de 0.139 à 0.0074 pour  $R/\sigma = 9.3$  et de 0.129 à 0.0043 pour  $R/\sigma = 18.5$ . Cette différence n'est donc pas négligeable ; le système évolue plus lentement aux temps longs lorsqu'on augmente  $R/\sigma$ , ce qui se comprend par l'existence de régions hexatiques de plus en plus grandes qui ralentissent la dynamique.

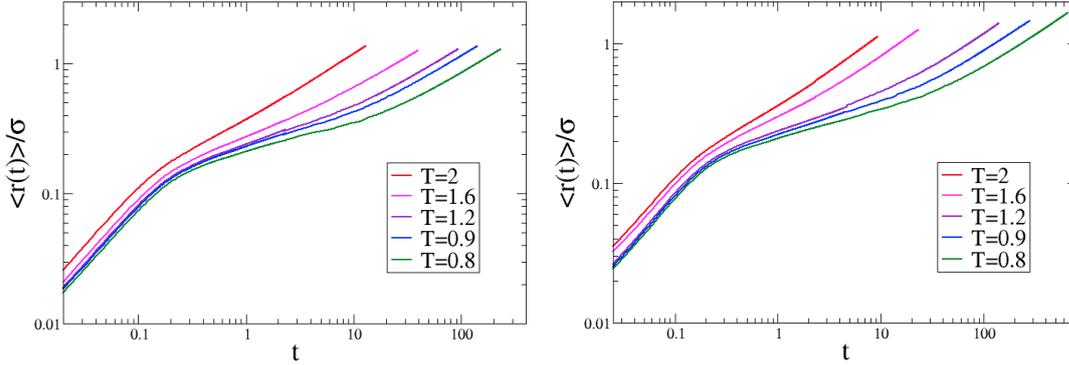


Fig. II.8 : Déplacement moyen  $\langle r(t) \rangle$  des particules au cours du temps pour  $\tilde{\rho} = 0.92$ , des températures variant de  $T = 2$  à  $T = 0.8$ , et pour  $R/\sigma = 9.3$  (gauche), et  $R/\sigma = 18.5$  (droite). Le comportement est balistique aux temps courts et diffusif aux temps longs, avec un léger épaulement aux temps intermédiaires. La valeur de la courbure a peu d'effet sur cette fonction.

Nous avons également vérifié la propriété classique des liquides surfondus de brisure de la relation de Stokes-Einstein  $D\tau/T = \text{const}$ . Pour ce faire, nous avons tracé  $D\tau/T$  en fonction de  $1/T$ , où  $\tau$  est le temps de relaxation  $\alpha$  et  $D$  le coefficient de diffusion défini précédemment, pour  $\tilde{\rho} = 0.92$  et  $R/\sigma = 9.3, 18.5$ . Cette fonction est présentée sur la figure II.9.

$D\tau/T$  se met à croître avec  $1/T$  à basse température, autour de  $T = 1.1$ , ce qui indique que la relation de Stokes-Einstein est effectivement brisée. La croissance est plus importante à  $R/\sigma = 18.5$ , indiquant que l'écart à cette relation est d'autant plus important que  $R/\sigma$  est grand. Ceci n'est pas étonnant, puisque cette brisure est généralement associée à la fragilité du liquide, or nous avons montré que cette dernière augmentait avec  $R/\sigma$ .

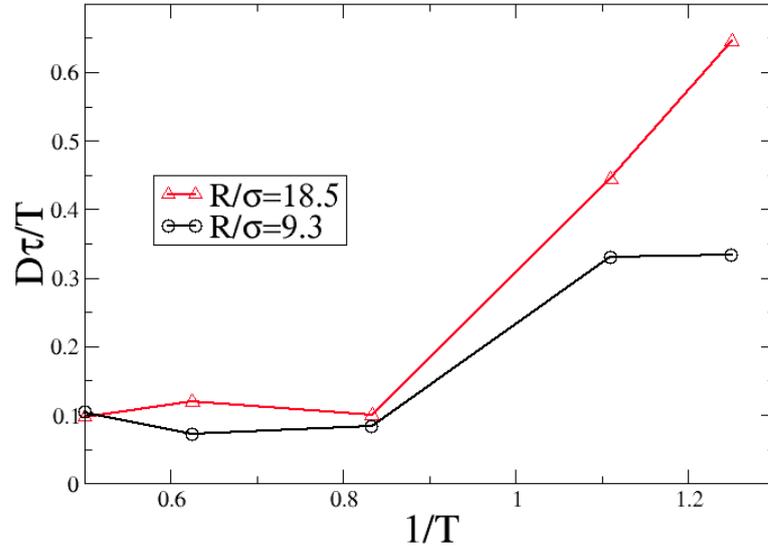


Fig. II.9 :  $D\tau/T$  en fonction de  $1/T$  pour  $\tilde{\rho} = 0.92$  et les courbures  $R/\sigma = 9.3$  (noir) et  $R/\sigma = 18.5$  (rouge).  $D\tau/T$  se met à augmenter à basse température dans les deux cas, ce qui montre la brisure de la relation de Stokes-Einstein. Cette brisure est plus importante pour la valeur la plus grande de  $R/\sigma$ .

#### II.4.6 Hétérogénéités dynamiques

Ainsi que nous l'avons vu dans le premier chapitre, les hétérogénéités dynamiques, c'est-à-dire le caractère spatialement hétérogène de la relaxation du système, jouent un rôle central dans la description des liquides surfondus. Nous nous attendons donc à observer la présence d'hétérogénéités dans notre système, ce qui est effectivement le cas. Afin de mettre en évidence l'existence de ces hétérogénéités, nous avons suivi le déplacement de 20 particules choisies aléatoirement parmi les  $N$ , à différentes températures. Le tracé de la distance  $r(0, t)/\sigma$  parcourue par chaque particule, en unités de  $\sigma$ , entre 0 et  $t$ , montre un effet très important de la température. Dans le régime liquide, toutes les particules se déplacent sur des distances de l'ordre de quelques  $\sigma$  sur un temps de l'ordre du temps de relaxation  $\tau$ . Dans le régime fortement "surfondu", certaines particules ne se déplacent que sur une distance de l'ordre de  $\sigma$ , tandis que les autres se déplacent très rapidement durant des périodes très courtes, elles-mêmes séparées par des périodes beaucoup plus longues où elles ne bougent quasiment pas. La figure II.10 met bien ce comportement en évidence ; on a ici choisi  $R/\sigma = 9.3$ ,  $\tilde{\rho} = 0.92$  et les deux températures  $T = 2$ , correspondant au régime liquide, et  $T = 0.4$ , pour laquelle le système est fortement "surfondu" ( $\tau$  a alors augmenté d'un facteur de l'ordre de 1000 par rapport à  $T = 2$ ). La dynamique intermittente d'une partie des particules représentées apparaît nettement : il s'agit de particules "mobiles" dans des régions comprenant des défauts, à l'inverse des autres qui sont bloquées dans les cages constituées de leurs voisines. Nous présentons également les trajectoires pour un rayon de courbure plus faible,  $R/\sigma = 5.1$ ,  $\tilde{\rho} = 0.92$  (ce qui correspond à  $N = 300$ ) et  $T = 5.1$ . Il s'agit du seul résultat que nous donnons à cette courbure. Le phénomène d'intermittence est également notable

mais beaucoup moins marqué que pour  $R/\sigma = 9.3$ ; on repère quelques sauts mais les déplacements sont tous beaucoup moins importants, ne dépassant pas  $2\sigma$ . Sur la même durée, les déplacements atteignent presque  $8\sigma$  pour  $R/\sigma = 9.3$ . Ceci illustre le fait que les hétérogénéités sont d'autant plus marquées que  $R/\sigma$  augmente. Ainsi, l'étude de ces trajectoires montre que l'augmentation de la fragilité avec  $R/\sigma$  semble s'accompagner d'une augmentation des hétérogénéités dynamiques.

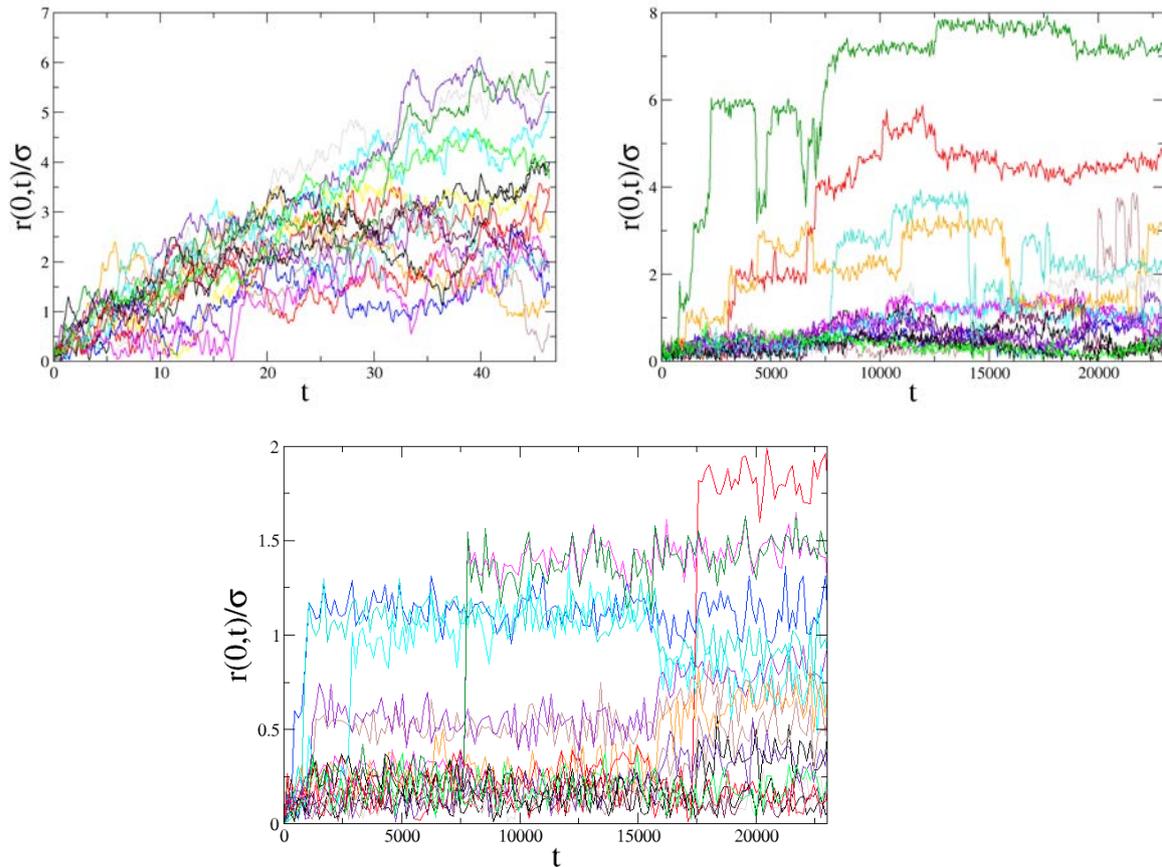


Fig. II.10 : (Haut) Déplacements des particules au cours du temps pour  $R/\sigma = 9.3$ ,  $\tilde{\rho} = 0.92$  et  $T = 2$  (gauche),  $T = 0.4$  (droite), et pour  $R/\sigma = 5.1$ ,  $\tilde{\rho} = 0.92$ . (Bas) Déplacements pour  $R/\sigma = 5.1$ ,  $T = 0.4$ . La dynamique intermittente apparaît à basse température, et est nettement plus marquée pour le rayon de courbure le plus important.

Cependant, suivre une (faible) fraction des particules du système n'est qu'un facteur indicatif de la dynamique globale. On pourrait imaginer choisir aléatoirement des particules se déplaçant plus ou moins que celles représentées ici. Nous avons systématiquement observé cet effet de courbure, pour divers tirages, mais pour quantifier l'effet des hétérogénéités de façon rigoureuse, il faudrait par exemple s'intéresser aux fonctions à 4 points décrites dans la section I.4.2, comme  $\chi_4(t)$  et  $G_4(\mathbf{r}, t)$ . Nous ne l'avons pas

fait dans notre travail.

#### II.4.7 Effet de l'ajout de dispersité

Nous savons que la dynamique particulière que nous observons sous la température  $T^*$  de cristallisation dans le plan euclidien  $E^2$  est liée à la présence de défauts engendrés par la topologie de la sphère. Le nombre de disinclinaisons ayant 5 voisins en excès sur la sphère est de 12 (nous revenons sur l'étude des défauts dans le chapitre IV). Or l'on peut se figurer une telle particule comme une particule plus petite que celles à 6 voisins : en effet, il est d'autant plus difficile d'entourer une particule de rayon  $\sigma'$  par des particules de rayon  $\sigma$  que  $\sigma/\sigma'$  est grand. Partant de cette remarque, on se pose la question suivante : est-il possible de jouer sur la fragilité du liquide "surfondu" en ajoutant quelques particules de rayon  $\sigma'$  inférieur au rayon  $\sigma$  du reste des particules ?

Nous avons cherché à répondre à cette question en introduisant 12 particules de rayon plus petit (c'est-à-dire un nombre égal à celui des défauts en excès), donc qui a priori devraient avoir tendance à s'entourer de moins de 6 particules. Les interactions entre particules sont définies via le modèle de Kob-Andersen [97]. La figure II.11 présente  $F_s(k, t)$  pour  $R/\sigma = 9.3$ ,  $\tilde{\rho} = 0.92$ ,  $T = 0.8$  et des systèmes monodisperse (courbe noire) et bidisperse (courbe rouge). Pour le second système, on ne tient compte que des particules majoritaires (qui sont au nombre de  $1000 - 12 = 988$ ) dans le calcul de  $F_s(k, t)$ . On remarque que les courbes ne se superposent pas dans le régime  $\alpha$  puisque  $F_s(k, t)$  relaxe légèrement plus lentement dans le cas bidisperse. Ceci ne semble pas avoir d'interprétation simple puisqu'on s'attendrait plutôt à ce que l'ajout de défauts accélère la dynamique (sans aucun défaut le système ne relaxerait pas du tout).

Nous avons fait peu de tests pour des systèmes bidisperses et il serait intéressant d'approfondir cet aspect.

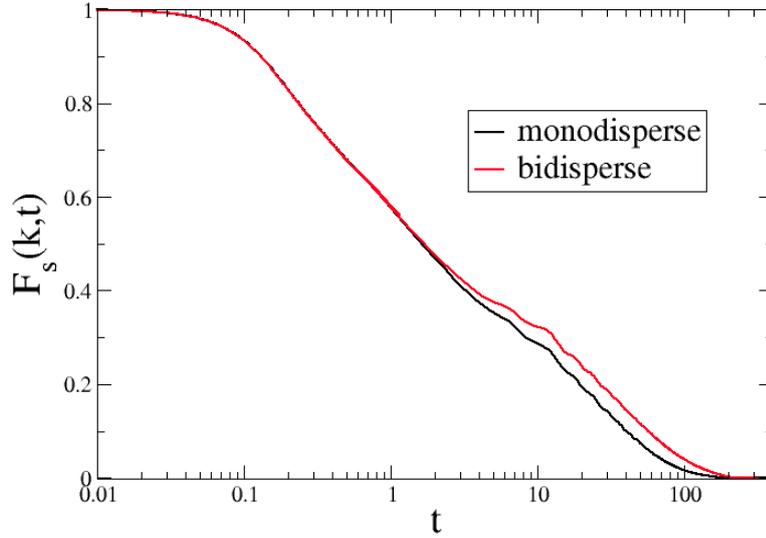


Fig. II.11 :  $F_s(k, t)$  avec  $R/\sigma = 9.3$ ,  $\tilde{\rho} = 0.92$ ,  $T = 0.8$ , pour un système monodisperse (noir) et bidisperse où 12 défauts sont introduits (rouge). L'ajout de dispersité semble avoir peu d'effet sur la dynamique.

## II.5 Conclusion

Nous avons étudié, grâce à un algorithme de dynamique moléculaire développé afin d'éviter toute divergence numérique, la dynamique d'une population de  $N$  particules identiques interagissant via un potentiel de Lennard-Jones à la surface d'une sphère bidimensionnelle de rayon  $R$ . Ce travail numérique montre que le système présente une dynamique vitreuse en dessous d'une température du même ordre que la température  $T^*$  de cristallisation dans le plan euclidien (pour un système identique), de façon analogue à ce qui avait été montré dans le plan hyperbolique par François Sausset. La fonction de distribution de paires  $g(r)$  varie peu à basse température et garde une allure proche de celle du régime liquide. En revanche, la fonction intermédiaire de diffusion incohérente  $F_s(k, t)$  change fortement en dessous de  $T^*$  : son temps de décroissance typique, ou temps de relaxation, augmente de plusieurs décades et sa forme passe d'une exponentielle simple à une fonction présentant une décroissance exponentielle aux temps courts, et une décroissance en exponentielle étirée aux temps longs (ce qui définit le régime  $\alpha$ ), ces deux régimes étant séparés par un épaulement pour les rayons de courbure  $R/\sigma$  les plus faibles. Le déplacement moyen  $\langle r(t) \rangle$ , quoique moins clairement caractéristique de la dynamique vitreuse, présente également plusieurs régimes à basse température : un régime balistique aux temps courts et un régime diffusif aux temps longs, séparés par un régime intermédiaire plus complexe, également caractérisé par un épaulement. La relation de Stokes-Einstein est brisée à basse température, ce qui est une autre caractéristique classique des liquides surfondus. Elle l'est d'autant plus que  $R/\sigma$  augmente, ce qui se comprend par l'augmentation de la fragilité.

Nous montrons également que le rayon de courbure adimensionné  $R/\sigma$  contrôle de façon directe la dynamique pour  $T < T^*$ . Augmenter  $R/\sigma$  à densité et à température

fixées a non seulement pour effet d'augmenter le temps de relaxation du système, mais également de modifier l'allure de  $F_s(k, t)$  dont l'épaule, présent aux faibles valeurs de  $R/\sigma$ , disparaît totalement à  $R/\sigma = 32.3$ , aux températures étudiées. Le diagramme d'Arrhenius présentant le logarithme du temps de relaxation en fonction de  $1/T$  montre que la fragilité est également contrôlée par la courbure : le liquide pour  $T > T^*$  a le même comportement à toute courbure, mais une fois "surfondu", c'est-à-dire pour  $T < T^*$ , la fragilité, qui est l'une des principales propriétés d'un liquide vitrifiable, augmente avec  $R/\sigma$ .

Nous observons la présence d'hétérogénéités dynamiques d'autant plus fortes que le rayon de courbure augmente, ce qui est la marque de l'existence d'effets collectifs de plus en plus importants. Enfin, mentionnons que l'ajout de particules de taille différente de celle du reste du système ne semble pas avoir une influence importante sur la relaxation, bien qu'il faudrait approfondir ce dernier point.

Une partie de ce travail a conduit à une première publication en 2014 [98], où nous avons exclusivement présenté des résultats à  $R/\sigma = 9.3$ .

## II.6 Perspectives

Nous nous sommes concentrés dans ce travail sur l'étude d'un système bidimensionnel et monodisperse, qui permet déjà grâce à l'introduction de courbure de montrer quelques propriétés intéressantes. On peut cependant envisager plusieurs généralisations. L'une des idées que nous avons eue et commencé à tester mais qui n'a pas conduit à des résultats concluants est d'introduire des défauts supplémentaires en comparaison avec ceux qui sont induits par la topologie elle-même, c'est-à-dire quelques particules de taille inférieure à celle des autres. Il serait notamment intéressant de mettre en évidence des effets supplémentaires sur la fragilité, mais les tests que nous avons effectués n'ont pas montré de différence notable.

Par ailleurs, on souhaiterait à terme étudier un système à 3D, plus représentatif d'un liquide réel, toujours en présence de courbure. L'une des géométries les plus simples serait alors la géométrie hypersphérique : les particules évolueraient sur l'hypersphère  $S^3$ . Cependant, cette généralisation pose un certain nombre de problèmes. Numériquement, il est très simple d'adapter notre algorithme pour simuler cette dynamique hypersphérique puisque nous avons écrit un algorithme euclidien (c'est l'un des avantages d'avoir développé un tel algorithme). Il est également assez simple d'adapter le calcul des fonctions de corrélation. La difficulté réside plutôt dans la représentation des configurations du système et la définition des défauts dont on s'attend qu'ils jouent un rôle central. Sur la sphère, les défauts sont en effet ponctuels alors qu'ils sont linéaires à 3D ; il faudrait donc réfléchir à la façon de les visualiser.



# Chapitre III

## Théorie de couplage de modes sur $S^2$

### III.1 Introduction

La théorie de couplage de modes (abrégée en MCT) est l'une des théories les plus connues pour décrire la formation d'un verre, c'est-à-dire d'un solide amorphe dont la dynamique est définitivement bloquée bien que la répartition des atomes ou molécules le constituant ne présente pas de corrélations spatiales à longue portée (contrairement à un solide cristallin).

L'objectif des théories dynamiques décrivant la transition vitreuse est d'une part de décrire la transition elle-même, qui sera typiquement caractérisée par une température de transition  $T_c$  de passage de l'état liquide à l'état de verre, mais également le changement de dynamique apparaissant au-dessus de  $T_c$  et observé dans les expériences et les simulations. La MCT prédit une transition à une température  $T_{\text{MCT}} > 0$ , non observée dans la réalité, ainsi que certaines propriétés similaires à celles des liquides surfondus.

Comment reproduire, à partir d'ingrédients microscopiques simples, cette dynamique très riche des liquides surfondus ou de certains systèmes colloïdaux, que nous avons décrite dans le chapitre I, et qui évolue fortement pour une faible variation des propriétés statiques? La MCT est une tentative de répondre à cette question. Le principe est de dériver une équation dynamique approchée, vérifiée par une certaine fonction de corrélation définie à partir des variables microscopiques. Il s'agit ensuite d'étudier les propriétés de la solution de cette équation pour rendre compte de la dynamique du système. Malgré certaines limitations de cette théorie, que nous verrons dans la suite, elle permet de reproduire plusieurs propriétés typiques des liquides surfondus ou de systèmes colloïdaux, et ce à partir d'ingrédients microscopiques. Cette théorie a commencé à être appliquée aux liquides surfondus dans les années 1980; parmi les chercheurs qui y ont le plus contribué, citons particulièrement W. Götze [92, 99, 100].

La MCT est centrée sur les modes de densité du système. Considérons un système homogène et isotrope de  $N$  particules aux positions  $\{\mathbf{r}_i\}$ , en géométrie euclidienne. Le mode de densité au vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  est défini par  $\rho_{\mathbf{k}} = \sum_{i=1}^N e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i}$ . A partir de celui-ci, on peut définir le corrélateur  $f(k, t) = \langle \rho_{\mathbf{k}}^*(t) \rho_{\mathbf{k}}(0) \rangle / \langle |\rho_{\mathbf{k}}(0)|^2 \rangle$ , appelé facteur

de structure dynamique (normalisé à  $t = 0$  par le facteur de structure statique  $S(k)$ ). C'est cette fonction qui va permettre de décrire la dynamique et il s'agit de dériver une équation vérifiée par celle-ci. En choisissant de partir des variables microscopiques  $\rho_{\mathbf{k}}$ , on suppose implicitement qu'il s'agit des variables "lentes" caractérisant la dynamique, c'est-à-dire qu'elles évoluent sur une échelle de temps bien supérieure aux autres variables dynamiques.

Une autre caractéristique essentielle de l'équation de MCT est qu'elle ne dépend que de la fonction statique  $S(k)$ . En principe, les fonctions de corrélation directes statiques à  $n \geq 3$  corps sont aussi nécessaires mais leur rôle est négligeable pour les liquides simples et la pratique générale est donc ne pas en tenir compte. On s'attend donc à observer un changement important de la dynamique via  $f(k, t)$  pour un faible changement de la statique via  $S(k)$ . Ceci est effectivement possible grâce à la non-linéarité de l'équation (mais ce n'est pas nécessaire a priori). Ce que l'on observe en pratique est que lorsque  $S(k)$  devient suffisamment structuré,  $f(k, t)$  change radicalement de comportement aux temps longs, marquant ainsi une brisure d'ergodicité.

Le formalisme de Mori-Zwanzig [101, 102] permet de dériver une équation de Langevin généralisée pour  $f(k, t)$ , de la forme

$$\frac{d^2 f(k, t)}{dt^2} + \Omega_k^2 f(k, t) + \int_0^t dt' M(k, t - t') \frac{df(k, t')}{dt'} = 0, \quad (\text{III.1.1})$$

où  $M(k, t)$  est une fonction "mémoire". Cette équation est simplement obtenue à partir d'une équation de Liouville et est ainsi valable pour tout système Liouvillien et donc en particulier Hamiltonien. Le second terme est un terme d'oscillation de  $f(k, t)$ . Le troisième terme est un terme de friction rendant compte d'effets retardés : c'est lui qui rend cette équation d'oscillateur non triviale. Les variables supposées "rapides", par opposition aux variables "lentes" précédentes, interviennent par le biais de ce terme de mémoire. Cependant, les effets de mémoire, qui joueront un rôle central dans la MCT, traduisent justement le fait que ces variables ne relaxent pas sur un temps négligeable devant les variables que nous avons supposé "lentes" ; en réalité, toutes ces variables évoluent sur une durée du même ordre (contrairement au cas d'une trajectoire brownienne où  $M(k, t)$  se réduit à un delta de Dirac temporel), ce qui est un facteur de complexité mais également de richesse physique.

Une interprétation possible des effets de mémoire à basse température est la suivante. Dans le régime surfondu, les particules sont fortement confinées par leur environnement et ne peuvent se déplacer sur des distances supérieures à la distance typique  $\sigma$  entre voisins qu'à condition que leurs voisines se déplacent elles-mêmes. La même condition s'appliquant aux voisines, également bloquées par leurs propres voisines, les particules ne peuvent se déplacer que si des régions entières se mettent en mouvement, et les temps de réarrangements sont alors bien supérieurs au temps de relaxation d'une particule dans le régime liquide, qui lui correspond à un phénomène purement local. Le confinement d'une particule par ses voisines à basse température s'appelle *l'effet de cage*.

L'équation précédente est exacte mais inutile tant que l'on ne dispose pas d'une expression pour  $M(k, t)$  qui soit exploitable en pratique. C'est ici que le couplage de modes à proprement parler intervient : il s'agit d'effectuer plusieurs approximations permettant de simplifier le terme de mémoire et d'obtenir une dépendance explicite vis-

à-vis de  $f(k, t)$ . L'équation de MCT correspond à l'équation (III.1.1) avec un  $M(k, t)$  approché qui s'exprime comme suit :

$$M(k, t) = \frac{\rho k_B T}{m} \int_0^\infty dk_1 \int_{|k-k_1|}^{k+k_1} dk_2 \alpha(k, k_1, k_2) S(k_1) S(k_2) [(k^2 + k_1^2 - k_2^2)c(k_1) + (k^2 - k_1^2 + k_2^2)c(k_2)]^2 f(k_1, t) f(k_2, t),$$

où  $\alpha(k, k_1, k_2)$  est une fonction connue, indépendante de  $S(k)$ , dont la forme précise dépend de la dimension  $d$ , et qui diverge aux bords de l'intégrale pour  $d \leq 2$  [103, 104]. Cette équation est valable pour un espace euclidien et prend une forme différente sur la sphère, comme nous le verrons plus loin dans ce chapitre. Le facteur de structure  $S(k)$  est relié à la fonction de corrélation directe  $c(k)$  par la relation d'Ornstein-Zernike  $1/S(k) = 1 - \rho c(k)$ .

### III.1.1 Résultats essentiels de la MCT

Nous présentons ici les résultats les plus significatifs de la MCT (en géométrie euclidienne). Celle-ci prédit une transition ergodique/non-ergodique au-delà d'une certaine densité  $\rho_c$  ou en dessous d'une certaine température  $T_c$ . L'écart à la transition s'exprime comme  $\epsilon = (T - T_c)/T_c$  ou  $\epsilon = (\rho_c - \rho)/\rho_c$  selon le paramètre physique que l'on fait varier (pour une interaction de sphères dures, il s'agira forcément de  $\rho$ ). Le *paramètre de non-ergodicité*  $f(k) = \lim_{t \rightarrow \infty} f(k, t)$  passe d'une valeur nulle pour  $\epsilon > 0$ , signe de la relaxation complète des modes de densité, à une valeur non nulle pour  $\epsilon = 0$ , la transition se produisant de façon discontinue.

La MCT permet donc de reproduire une propriété des liquides surfondus selon laquelle un changement très faible dans la structure, caractérisée par le facteur de structure  $S(k)$  s'accompagne d'un changement très important dans la dynamique. Même en amont de la transition de couplage de modes où la dynamique se bloque complètement, on observe un ralentissement important et un changement de comportement de  $f(k, t)$ . Supposons pour fixer les idées que le paramètre de contrôle soit  $T$ . A haute température, la relaxation de  $f(k, t)$  est rapide et exponentielle : elle correspond à celle d'un liquide qui ne fait intervenir que des réarrangements locaux. Lorsque  $T$  s'approche suffisamment de  $T_c$ ,  $f(k, t)$  présente un comportement spécifique sur 3 échelles de temps différentes.

- Une relaxation aux temps courts donnée par  $f(k, t) \approx 1 - \alpha(k)t^2$  et correspondant, comme à haute température, à une relaxation locale.
- Sur une fenêtre de temps intermédiaire,  $f(k, t)$  présente un plateau  $f$  que l'on interprète comme une marque de l'effet de cage : chaque particule est bloquée par ses voisines, elles-mêmes bloquées par leurs voisines et ainsi de suite, ce qui empêche la relaxation vers 0. C'est le régime  $\beta$ . Le comportement juste avant le plateau et juste après est décrit par une loi de puissance :  $f + At^{-a}$  avant et  $f + Bt^{-b}$ , où  $a$  et  $b$  sont liés par la relation analytique  $\Gamma(1 - a)^2/\Gamma(1 - 2a) = \Gamma(1 + b)^2/\Gamma(1 + 2b)$ , où  $\Gamma$  désigne la fonction gamma [105].

- Enfin, sur une échelle de temps encore plus longue,  $f(k, t)$  finit par décroître du plateau vers 0 suivant une exponentielle étirée  $f(k, t) \propto e^{-(t/\tau)^\beta}$  : les particules finissent par sortir de leur cage grâce à des réarrangements à grande échelle. Dans la limite des grands temps, le système a donc entièrement relaxé et n'a plus la mémoire de sa configuration initiale. C'est le régime de relaxation  $\alpha$ .

Pour  $T \leq T_c$ ,  $f(k, t)$  ne relaxe plus vers 0 aux temps longs mais vers un plateau de durée infinie : le système est bloqué dynamiquement. Le comportement au voisinage supérieur de  $T_c$  et en dessous de  $T_c$  sont illustrés sur la figure III.1, tirée de [105].

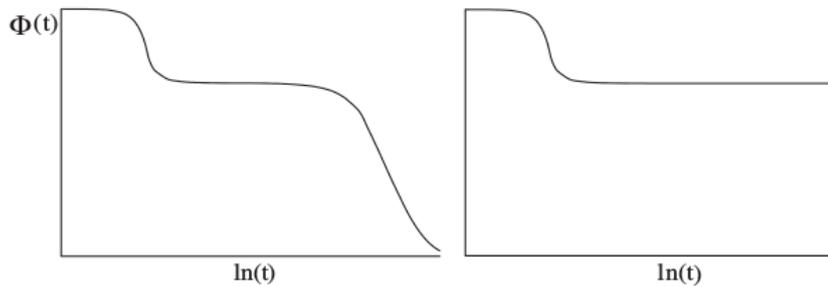


Fig. III.1 : Représentation schématique de la relaxation structurelle de  $f(k, t) = \Phi(t)$  pour  $T$  légèrement supérieure à  $T_c$  (gauche) et  $T \leq T_c$  (droite) [105].

Le temps de relaxation  $\tau$  dans le régime  $\alpha$  suit dans la MCT au voisinage de la transition une loi de puissance  $\tau \sim (T - T_c)^{-\gamma}$ , pour  $T > T_c$ , où  $\gamma = 1/2a + 1/2b$ . Remarquons que cette loi est différente de la loi phénoménologique de Vogel-Fülcher-Tammann  $\tau \sim e^{DT_0/(T-T_0)}$  très utilisée pour ajuster des données expérimentales ou numériques.

La MCT a été appliquée à l'étude de systèmes divers, parmi lesquels les liquides atomiques (représentés par exemple par le système de Lennard-Jones bidisperse introduit par Kob et Andersen) [11, 97, 106], les liquides moléculaires [107], et les colloïdes [108].

### III.1.2 Limites de la MCT

Le défaut principal de la MCT réside dans la prédiction d'une transition dynamique avec brisure d'ergodicité qui n'est pas observée en dimension finie. De plus, la valeur théorique obtenue pour la température de transition  $T_{\text{MCT}}$  est généralement de l'ordre de 2 fois la valeur de la température de "crossover" obtenue par ajustement de courbes de simulation [109]. A cette température, le système est en réalité totalement liquide, la MCT n'est donc pas une théorie quantitative de la transition vitreuse. La MCT généralisée que nous décrivons brièvement dans la section III.2.1 ne prévoit d'ailleurs pas de brisure totale d'ergodicité mais juste un ralentissement visqueux tel qu'observé numériquement. La MCT permet cependant une bonne description qualitative des liquides surfondus, non seulement par la croissance importante du temps de relaxation mais également par le comportement de la fonction  $F(k, t)$ .

### III.1.3 MCT schématique

Une façon de simplifier un peu plus le terme de mémoire  $M(k, t)$  consiste à supposer que celui-ci est dominé par le développement limité de l'intégrand autour du premier pic  $k_{\max}$  de  $S(k)$ . Ceci conduit à une nouvelle équation, appelée équation de MCT schématique, de la forme [105]

$$\frac{d^2 f(t)}{dt^2} + \Omega^2 f(t) + \lambda \int_0^t dt' f^2(t-t') \frac{df(t')}{dt'} = 0.$$

Cette équation présente l'intérêt de simplifier fortement l'équation de MCT, puisqu'il n'y a plus de dépendance en  $k$  et que le terme de mémoire a une structure bien plus simple, tout en donnant une solution ayant un comportement similaire au voisinage de la singularité dynamique. La solution de la MCT schématique a été étudiée analytiquement par Götze [100] et Leutheusser [110]. Elle présente également une brisure d'ergodicité, en fonction des paramètres de contrôle  $\lambda$  et  $\Omega$ , et un comportement critique en loi de puissance.

### III.1.4 Discussion sur les approximations conduisant au couplage de modes

Afin d'obtenir l'équation de MCT, il est nécessaire d'effectuer plusieurs approximations difficiles à contrôler. Nous présentons ici et discutons la version la plus classique de ces approximations. Nous les expliciterons plus loin dans le cas sphérique.

- L'opérateur d'évolution intervenant dans  $M(k, t)$  est remplacé par un autre opérateur faisant intervenir un opérateur de projection  $\mathcal{P}_2$  sur des produits de mode de densité  $A_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} = \delta\rho_{\mathbf{k}_1} \delta\rho_{\mathbf{k}_2}$ . C'est cette hypothèse qui donne son nom au couplage de modes puisque  $M(k, t)$  devient une somme sur  $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2$ . Tous les modes et donc toutes les échelles spatiales sont ainsi couplés, ce qui peut permettre de bien tenir compte du caractère collectif de la relaxation.
- Une fois l'approximation ci-dessus effectuée, on est amené à calculer entre autres des moyennes  $\langle \delta\rho_{\mathbf{k}_1} \delta\rho_{\mathbf{k}_2} \delta\rho_{\mathbf{k}} \rangle$ . On souhaite se ramener exclusivement à des fonctions à 2 points, en l'occurrence des facteurs de structure, ce qui est possible grâce à l'*approximation de convolution* :  $\langle \delta\rho_{\mathbf{k}_1} \delta\rho_{\mathbf{k}_2} \delta\rho_{\mathbf{k}} \rangle \approx NS(k_1)S(k_2)S(k)$ . Cette approximation revient, dans l'espace réel, à négliger la fonction de corrélation directe à 3 points  $c^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r})$ . Nous explicitons cette approximation dans le cas sphérique plus loin. Quoique généralement acceptée, celle-ci n'est pas non plus triviale. Barrat et collaborateurs [111] ont comparé la fraction d'empilement  $\alpha_c$  critique dans le modèle de sphères dures en choisissant soit l'approximation de convolution soit une autre approximation donnant  $c^{(3)} \neq 0$ , avec  $S(k)$  estimé par l'approximation de Percus-Yevick. Ils ont trouvé une modification très faible de  $\alpha_c$  qui passe de 0.517 dans le premier cas à 0.510 dans le second.

Plus récemment, Amokrane et collaborateurs [112] ont discuté l'approximation pour un système de sphères dures et pour divers potentiels à courte portée ayant un noyau dur et une queue de Yukawa attractive ou répulsive. Ils ont montré dans chacun des cas deux effets : le fait de considérer une approximation autre

que  $c^{(3)} = 0$  diminue  $\alpha_c$ , c'est-à-dire que les corrélations à 3 particules favorisent la brisure d'ergodicité. Ceci se comprend aisément puisque la transition vitreuse est le fruit d'effets collectifs qu'on néglige partiellement en ne tenant pas compte de  $c^{(3)}$ . D'autre part, ils ont montré que le facteur de non-ergodicité  $f(k) = \lim_{t \rightarrow \infty} f(k, t)$  augmentait pour toute valeur de  $k$ , ce qui est une autre marque de favoritisation de la dynamique vitreuse. Ce double effet est très faible pour les sphères dures ( $\alpha_c$  varie de quelques pourcents) mais beaucoup plus notable pour les autres potentiels, où ils ont obtenu une diminution de  $\alpha_c = 0.40$  à  $\alpha_c = 0.31$  dans un cas.

Citons également un article de Sciortino et Kob [113], où l'effet de considérer  $c^{(3)} \neq 0$  est étudié pour un système de Lennard-Jones bidisperse et un système de  $\text{SiO}_2$ . L'effet est très faible pour le premier mais beaucoup plus important pour le second pour lequel les effets à 3 corps liés à l'existence d'un réseau sont importants : par comparaison avec des simulations de dynamique moléculaire, ils montrent par exemple que le facteur de non-ergodicité  $f(k)$  est largement surestimé après le pic pour les corrélations Si-Si si l'on néglige  $c^{(3)}$ .

- Il reste à approcher des fonctions à 4 points apparaissant dans  $M(k, t)$ , ce qui se fait par l'approximation gaussienne :  $\langle \delta\rho_{\mathbf{k}_1} \delta\rho_{\mathbf{k}_2} \delta\rho_{\mathbf{k}_3} \delta\rho_{\mathbf{k}_4} \rangle$  est remplacé par les combinaisons de produits de 2 modes. Cette hypothèse gaussienne est presque toujours faite mais il est possible de l'éviter dans le cadre de la *MCT généralisée*, à laquelle nous revenons dans la section III.2.1. En introduisant les corrélateurs de densité  $f_1(t) = f(k_1, t)$ ,  $f_2(t) = f(k_1, k_2, t)$ , ...,  $f_n(t) = f(k_1, \dots, k_n, t)$ , il est possible de construire une hiérarchie d'équations vérifiée par la suite  $(f_n)_n$  où une condition de fermeture est introduite pour un certain corrélateur  $f_N$ . Mayer et collaborateurs [114] ont montré que le choix de la condition de fermeture, dont l'approximation gaussienne n'est qu'un cas particulier, avait un effet très important sur la dynamique moyenne  $f_1(t) = f(k, t)$ . La solution avec hiérarchie infinie  $N \rightarrow \infty$  et celles avec fermeture pour une faible valeur de  $N$  se superposent dans le régime  $\beta$  (aux temps courts), mais s'écartent totalement dans le régime  $\alpha$  (aux temps longs). Aux temps longs, la solution à hiérarchie infinie semble toujours converger vers 0 après un net épaulement pour des paramètres physiques où l'autre solution est non-ergodique.

L'approximation gaussienne change donc fortement la dynamique sur l'échelle de temps la plus intéressante du point de vue de l'étude de la dynamique vitreuse. La MCT généralisée semble indiquer que la brisure totale d'ergodicité observée dans la MCT classique n'est en réalité que la résultante d'une approximation non contrôlée.

### III.1.5 Caractère champ moyen de la MCT

Il a récemment été compris que la MCT pouvait s'interpréter comme une théorie champ moyen de la dynamique vitreuse. La marque du caractère champ moyen serait la brisure totale d'ergodicité du système au-delà d'un paramètre critique, ce qui d'un point de vue énergétique est compris comme le blocage total du système dans un minimum local du paysage énergétique entouré de barrières supérieures à l'énergie du système.

L'hypothèse champ moyen n'apparaît pas de façon explicite dans la dérivation de l'équation de MCT. Cependant, l'équation de MCT a la même structure que l'équation dynamique du modèle à  $p = 3$  spins totalement connecté [43], qui lui peut se voir comme une version champ moyen d'un modèle avec interactions localisées.

D'autre part, la MCT ne rend pas compte d'événements rares de type activés qui pourraient expliquer la relaxation dans un système réel en lui permettant de traverser une barrière d'énergie importante (mais finie). En effet, les barrières d'énergie divergent dans la limite thermodynamique, sans changement de la statique du système.

## III.2 Extensions de la MCT

La MCT ayant été étudiée depuis plusieurs décennies pour décrire le ralentissement visqueux observé dans divers systèmes, c'est tout naturellement que des généralisations de la théorie ont vu le jour afin de décrire d'autres propriétés, ou de limiter le nombre d'approximations non contrôlées. Citons la MCT généralisée [114] ou la MCT inhomogène [39].

### III.2.1 MCT généralisée

Nous présentons ici brièvement l'une des généralisations de la MCT exposée et étudiée par Mayer et collaborateurs [114]. L'objet de la MCT généralisée, déjà mentionnée ci-dessus dans la section sur les approximations de la MCT, est d'éviter l'approximation gaussienne incontrôlée sur les fonctions à 4 points. Reprenons l'équation vérifiée par  $f(k, t)$ ,

$$\frac{d^2 f(k, t)}{dt^2} + \Omega_k^2 f(k, t) + \int_0^t dt' M(k, t - t') \frac{df(k, t')}{dt'} = 0.$$

La MCT ordinaire propose de remplacer le terme de mémoire  $M(k, t)$  exact par une combinaison linéaire de produits de modes de densité  $\delta\rho_{\mathbf{k}_1} \delta\rho_{\mathbf{k}_2}$ . La MCT généralisée quant à elle permet d'éviter certains aspects de cette approximation, l'idée étant de réexprimer  $M(k, t)$  en fonction du corrélateur à 4 points  $f_2(t) = f(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, t) = F(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, t)/F(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, 0)$ , où  $F(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, t) = \langle \delta\rho_{\mathbf{k}_1}(0) \delta\rho_{\mathbf{k}_2}(0) \delta\rho_{\mathbf{k}_1}(t) \delta\rho_{\mathbf{k}_2}(t) \rangle$ . On obtient alors [114]

$$M(k, t) \approx \int d\mathbf{q} S(q) S(|\mathbf{k} - \mathbf{q}|) w(q) w(|\mathbf{k} - \mathbf{q}|) f(\mathbf{q}, |\mathbf{k} - \mathbf{q}|, t),$$

où  $w(q)$  est un facteur dépendant de la statique. L'équation de MCT de  $f(\mathbf{k}, t)$  n'est alors pas fermée mais fait intervenir la fonction à 4 points  $f_2(t)$ . On peut de façon analogue dériver une équation vérifiée par  $f_2(t)$  et dont le terme de mémoire  $M_2(t)$  se réexprimera à son tour grâce à la fonction à 6 points  $f_3(t) = F(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, t)/F(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, 0)$ , où  $F(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, t) = \langle \delta\rho_{\mathbf{k}_1}(0) \delta\rho_{\mathbf{k}_2}(0) \delta\rho_{\mathbf{k}_3}(0) \delta\rho_{\mathbf{k}_1}(t) \delta\rho_{\mathbf{k}_2}(t) \delta\rho_{\mathbf{k}_3}(t) \rangle$ . En répétant récursivement cette procédure, on construit une suite (infinie) d'équations couplées deux à deux. La fonction à  $2n$  points  $f_n(t) = F(\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_n, t)/F(\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_n, 0)$ , avec  $F(\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_n, t) = \langle \delta\rho_{\mathbf{k}_1}(0) \dots \delta\rho_{\mathbf{k}_n}(0) \delta\rho_{\mathbf{k}_1}(t) \dots \delta\rho_{\mathbf{k}_n}(t) \rangle$ , vérifie alors une équation de la forme

$$\dot{f}_n(t) + \mu_n f_n(t) + \lambda_n \int_0^t f_{n+1}(\tau) \dot{f}_n(t - \tau) d\tau = 0.$$

Mayer et collaborateurs simplifient cette équation en se ramenant à  $\mu_n = \mu n$  et  $\lambda_n = \mu\Lambda$ , avec  $\mu$  et  $\Lambda$  des constantes positives.

On définit ainsi une infinité d'équations couplées. La solution au rang  $n$  dépend de la solution au rang  $n+1$ ; l'équation qu'elle vérifie n'est donc pas fermée. Afin de résoudre ce système, on peut introduire une condition de fermeture à un rang  $N$ , en exprimant  $f_N(t)$  comme un monôme en  $f_1(t) = f(k, t), \dots, f_{N-1}(t)$  [114];  $f_N(t)$  vérifie alors une équation fermée qui peut donc être résolue. Les équations de  $f_{N-1}(t), \dots, f_1(t) = f(k, t)$  sont ensuite successivement résolues. Mayer et collaborateurs ont également étudié numériquement la solution à "hiérarchie infinie" où la condition de fermeture est rejetée à l'infini  $N \rightarrow \infty$ .

La solution qu'ils ont obtenue dépend de la condition de fermeture choisie. La figure III.2, dont les deux graphes sont tirés de [114], illustre cette dépendance. La condition n'a pas d'influence sur la relaxation  $\beta$  aux temps courts. Aux temps longs, tant que  $\Lambda$  est suffisamment faible, la condition de fermeture a peu d'influence et on retrouve la relaxation prévue par la MCT classique, comme le montre le graphe de gauche. Elle a en revanche une influence importante aux temps longs pour de grandes valeurs de  $\Lambda$ , ainsi que l'illustre le graphe de droite. Au-dessus d'une valeur critique  $\Lambda_c$ , la solution tend vers un plateau pour une fermeture à  $N$  fini (courbes rouges), traduisant ainsi une brisure totale d'ergodicité, tout comme dans la MCT ordinaire. La valeur limite pour  $t \rightarrow \infty$  dépend alors de la condition choisie. Inversement, la solution à hiérarchie infinie (courbes bleues) converge systématiquement vers 0 pour toute valeur de  $\Lambda$  et il n'y a donc plus de brisure d'ergodicité!

Ce résultat semble donc montrer que la brisure d'ergodicité, qui est l'une des propriétés de la MCT, ne serait que le résultat d'approximations incontrôlées. Cependant, la MCT et la MCT généralisée à hiérarchie infinie présentent tout de même de nombreux points communs : une relaxation identique aux temps courts, un comportement très proche aux temps longs tant que la transition n'est pas atteinte, et pour les grandes valeurs de  $\Lambda$ , le temps de relaxation croît en loi de puissance  $\tau \sim (\Lambda^{-1} - \Lambda_c^{-1})^{-\gamma}$ .

### III.2.2 MCT en milieu confiné

Une autre variante de la MCT présentant des propriétés intéressantes est la MCT en milieu confiné, notamment étudiée par Vincent Krakoviack [96, 115, 116]. Il s'agit d'introduire des contraintes géométriques en confinant le système étudié afin de rendre compte d'effets collectifs, qui sont un ingrédient majeur de la transition vitreuse, ainsi que nous l'avons vu dans le chapitre I. En effet, en supposant que la relaxation soit purement locale, les effets de confinement doivent être négligeables.

En gelant une fraction aléatoire du nombre total de particules  $N$ , on peut dériver une équation pour le corrélateur des modes de densité des particules mobiles (tout comme dans la MCT ordinaire), qui ici est défini comme  $\phi_q(t) = \langle \delta\rho_{\mathbf{q}}^f(t) \delta\rho_{-\mathbf{q}}^f(t) \rangle / (N_f S_f(q))$ , où  $N_f$  est le nombre de particules mobiles,  $\delta\rho_{\mathbf{q}}^f(t)$  la fluctuation des modes de densité de ces particules, et  $S_f(q)$  le facteur de structure associé. Les crochets  $\langle \cdot \rangle$  indiquent toujours une moyenne thermique, et  $\bar{\cdot}$  une moyenne sur le désordre [96]. Le système que Krakoviack étudie est un mélange "Quenched-Annhealed", qui est préparé comme suit [116]. Les particules immobiles sont d'abord introduites aléatoirement et on les fait évoluer sur quelques pas de temps. Ensuite on les gèle et les particules mobiles

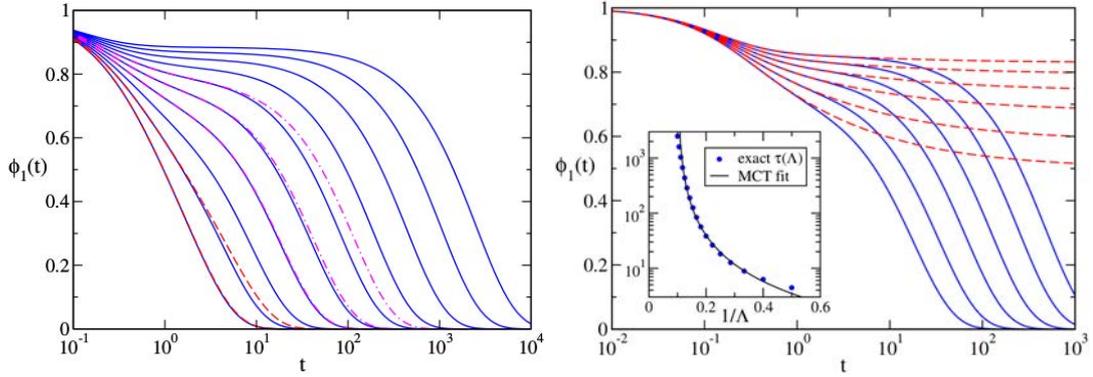


Fig. III.2 : (Gauche) Solution  $f_1(t) = f(\mathbf{k}, t)$  pour la condition de fermeture  $f_2 = f_1^2$  (MCT ordinaire) à  $\Lambda = 1$  et  $2$  (courbes rouges), la condition  $f_7 = f_3f_4$  à  $\Lambda = 4, 5, 6$  (courbes roses), et pour la hiérarchie infinie à  $\Lambda = 1, 2, \dots, 10$  (courbes bleues). (Droite) Solution critique à  $\Lambda_c$  pour différentes conditions de fermeture, en  $f_1^2, f_1f_2, f_2^2, f_2f_3, f_3^2$  et  $f_3f_4$  (courbes bleues), et solutions à hiérarchie infinie pour  $\Lambda = 2, 2.5, \dots, 10$  (courbes rouges).

sont introduites dans la matrice constituée des particules gelées.

Krakoviak a alors montré que le système pouvait présenter deux types de transition différentes suivant la fraction volumique de particules gelées  $\phi_m$ . Pour des valeurs suffisamment faibles de  $\phi_m$ , le système présente une brisure d'ergodicité tout comme en l'absence totale de confinement, et les caractéristiques de la transition sont les mêmes. La valeur aux temps longs du corrélateur saute discontinûment de 0 à une valeur strictement positive à la transition. Cette transition est dite "de type B" [115, 116]. En revanche, lorsque  $\phi_m$  dépasse une valeur critique, la transition est d'un autre type. On obtient toujours une convergence vers un plateau aux temps longs mais la valeur de ce plateau croît continûment à partir de 0 lorsque l'on augmente la fraction  $\phi_f$  de particules mobiles; cette transition est dite "de type A". La figure III.3, tirée de [96], présente ces deux types de comportements.

Ces résultats montrent donc bien un effet important lié au confinement, ce qui s'explique par le fait que celui-ci brise l'homogénéité du système et modifie les effets collectifs. Ils ont partiellement motivé notre étude de la MCT sphérique comme nous l'expliquons dans la section suivante.

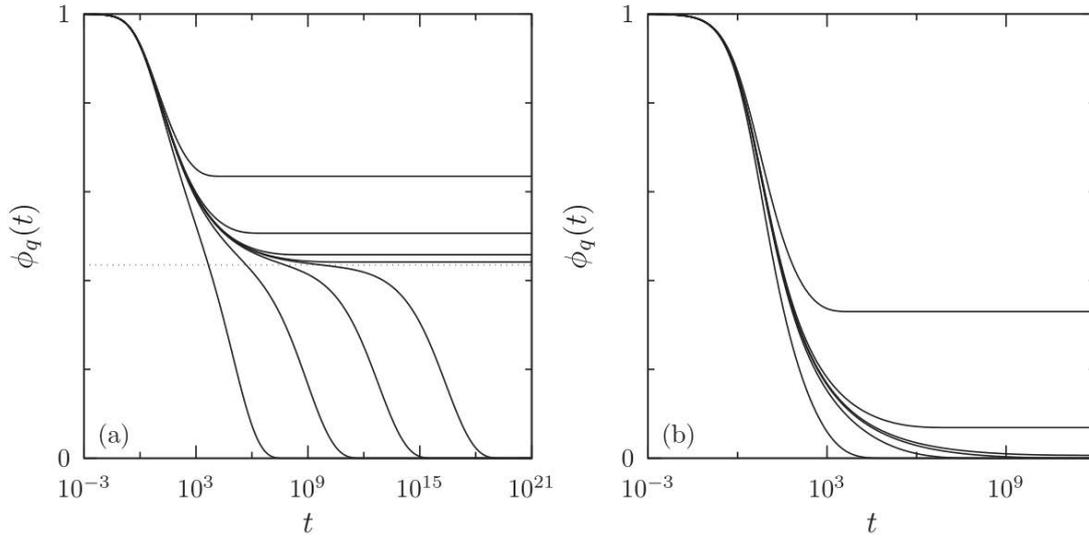


Fig. III.3 : Facteur de structure dynamique pour un système de sphères dures (a) peu confiné, (b) très confiné. Dans le premier cas, la limite aux temps longs  $\phi_q$  passe discontinûment de 0 à une valeur positive lorsque la fraction volumique de particules mobiles  $\phi_f$  est augmentée; la fraction volumique de particules gelées  $\phi_m$  vaut 0.105 et  $\phi_f/\phi_f^c$ , où  $\phi_f^c$  est la valeur critique, varie de 0.99 à 1.01, de gauche à droite. Dans le second cas où le confinement est important, cette transition est continue. On a alors  $\phi_m = 0.209$  et  $\phi_f/\phi_f^c$  varie de 0.9 à 1.1.

### III.3 MCT sur la sphère $S^2$

#### III.3.1 Pourquoi étudier la MCT sur $S^2$ ?

Pourquoi s'intéresser à la MCT sur  $S^2$  ? Tout d'abord, comme nous l'avons vu dans la section précédente, la MCT, malgré ses limitations pratiques, est l'une des théories les plus utilisées pour décrire la transition vitreuse. Nous avons par ailleurs vu que le rayon de courbure adimensionné  $R/\sigma$  avait un effet sur les propriétés du système. La courbure joue un rôle dans la répartition des particules à la surface de gouttes dans les émulsions de Pickering [77, 78, 79, 117, 118]. Elle joue également un rôle dans la dynamique vitreuse, comme le prévoit la théorie des domaines limités par la frustration [60], puisqu'elle induit une frustration géométrique jouant sur la vitesse de relaxation mais également sur le comportement des fonctions de corrélation dynamiques. Plus précisément, la fragilité du système à basse température et haute densité augmente avec  $R/\sigma$ . Nous avons par ailleurs observé en simulation une disparition de l'épaule de  $F_s(k, t)$ , qui est pourtant bien identifiable pour les valeurs les plus faibles de  $R/\sigma$ .

Les questions auxquelles nous voulons répondre sont les suivantes : l'étude de la MCT en géométrie sphérique permet-elle de rendre compte de l'effet de la courbure ? Peut-on prévoir le ralentissement de la relaxation lorsque  $R/\sigma$  augmente grâce à la MCT ? Y a-t-il un changement de nature de la singularité dynamique MCT avec la courbure ?

On peut en effet s'interroger sur la nature de la transition. La transition classique de la MCT est discontinue (transition de type B), le paramètre de non-ergodicité passant de 0 à une valeur non nulle à  $T_c$ . Cependant, on sait que l'ajout de confinement dans le système peut rendre cette transition continue (transition de type A) au-delà d'une valeur seuil de confinement. La relaxation dans le cas d'une telle transition ne présente pas d'épaule à basse température (ou haute densité), or c'est ce que nous observons pour  $R/\sigma = 32.3$  aux températures accessibles.

Sur la sphère, l'augmentation de  $R/\sigma$  a pour effet d'engendrer des structures linéaires de défauts de plus en plus grandes et mobiles par comparaison aux particules en environnement local hexatique qui forment de larges régions séparées par ces structures (voir chapitre IV). Il est donc légitime de se demander si les régions hexatiques ne pourraient pas jouer un rôle confinant pour l'ensemble du système et si on ne peut pas observer un passage d'une transition discontinue à une transition continue en augmentant  $R/\sigma$ . Nous verrons en fait que la transition est discontinue comme dans le cas classique non confiné, quelle que soit la courbure.

### III.3.2 Dérivation de l'équation de MCT

Nous allons dériver les équations de la MCT sur la sphère en utilisant le formalisme de Mori-Zwanzig [102]. La solution de la MCT est le facteur de structure dynamique total  $F(k, t)$ . Nous ne calculons pas cette grandeur mais uniquement la partie "self"  $F_s(k, t)$  dans les simulations de dynamique moléculaire. Il est possible de dériver une équation de MCT pour  $F_s(k, t)$  [99, 103], ce qui permettrait une comparaison plus directe avec des données de dynamique moléculaire, mais cette équation requiert de toutes façons le facteur total  $F(k, t)$  qui lui-même vérifie une équation fermée. Il est connu que pour des vecteurs d'onde  $k \sim 1/\sigma$ , le temps de relaxation varie de façon similaire avec  $T$ , qu'il soit estimé via  $F_s(k, t)$  ou  $F(k, t)$ . De plus, la singularité dynamique à  $T_{\text{MCT}}$  est la même pour les deux grandeurs.

La densité du système dans l'espace réel est définie par

$$\begin{aligned} \rho(\Omega = (\theta, \phi)) &= \sum_{i=1}^N \frac{1}{R^2} \delta(\Omega - \Omega_i), \\ &= \sum_{i=1}^N \frac{1}{R^2 \sin \theta_i} \delta(\theta - \theta_i) \delta(\phi - \phi_i), \end{aligned}$$

de sorte à retrouver le nombre de particules  $N$  par intégration :

$$R^2 \int_{S^2} d\Omega \rho(\Omega, t) = N.$$

Nous choisissons la définition suivante de la transformée de Fourier d'une fonction  $f$  (voir (C.1.15))

$$\begin{cases} f_{k,l} = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} R^2 \int_{S^2} d\Omega Y_{k,l}^*(\Omega) f(\Omega), \\ f(\Omega) = \sqrt{\frac{2k+1}{4\pi}} \frac{1}{R^2} \sum_{k \geq 0, |l| \leq k} Y_{k,l}(\Omega) f_{k,l}. \end{cases}$$

Ainsi, la transformée de Fourier  $\rho_{k,l}$  de la densité s'écrit

$$\rho_{k,l} = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \sum_{i=1}^N Y_{k,l}^*(\theta_i, \phi_i).$$

Nous considérons alors

$$\begin{cases} \delta\rho_{k,l} = \rho_{k,l} - \langle \rho_{k,l} \rangle, \\ \delta\dot{\rho}_{k,l} = \sum_{i=1}^N \alpha_{k,l} v_{\theta_i} + \beta_{k,l} v_{\phi_i}, \end{cases}$$

où  $\alpha_{k,l}$  et  $\beta_{k,l}$  sont proportionnels à la dérivée de  $Y_{k,l}^*(\theta_i, \phi_i)$  par rapport à  $\theta_i$  et  $\phi_i$  respectivement :

$$\begin{cases} \alpha_{k,l} = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \frac{1}{R} \frac{\partial Y_{k,l}^*}{\partial \theta_i}, \\ \beta_{k,l} = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \frac{1}{R \sin(\theta_i)} \frac{\partial Y_{k,l}^*}{\partial \phi_i}. \end{cases}$$

L'expression explicite de  $\alpha_{k,l}$  et  $\beta_{k,l}$  n'est pas nécessaire dans notre calcul et le rendrait inutilement complexe.

### III.3.3 Matrice de corrélation

Nous présentons ici la première étape vers l'obtention de l'équation de MCT. Il s'agit de la dérivation de l'équation (exacte) de Langevin généralisée pour le corrélateur  $F(k, t)$ . Nous introduisons pour ce faire le vecteur  $A_{k,l} = \begin{pmatrix} \delta\rho_{k,l} \\ -i\delta\dot{\rho}_{k,l} \end{pmatrix}$ , et la matrice de corrélation associée  $C_{k,l}(t) = \langle A_{k,l}^*(0) A_{k,l}(t) \rangle$ . Puisque  $C_{k,l}$  est un corrélateur entre la densité et sa dérivée, il ne dépend pas de  $l$  pour un système homogène et isotrope [6]. Nous nous intéressons à l'évolution de  $C_{k,l}$ , et pas de  $A_{k,l}$ , c'est pourquoi nous choisissons désormais  $l = 0$ . Notons  $C_k(t) = C_{k,0}(t)$  et  $A_k(t) = A_{k,0}(t)$ . En utilisant la définition (C.2.3) du facteur de structure

$$F(k, t) = \frac{1}{N} \sum_{|l| \leq k} \langle \delta\rho_{k,l}^*(0) \delta\rho_{k,l}(t) \rangle = \frac{2k+1}{N} \langle \delta\rho_{k,0}^*(0) \delta\rho_{k,0}(t) \rangle,$$

on obtient la forme suivante pour  $C_k(t)$

$$C_k(t) = \begin{pmatrix} \frac{NF(k,t)}{2k+1} & \frac{N}{2k+1} \frac{dF(k,t)}{dt} \\ -\frac{N}{2k+1} \frac{dF(k,t)}{dt} & \langle \delta\dot{\rho}_{k,0}^*(0) \delta\dot{\rho}_{k,0}(t) \rangle \end{pmatrix}.$$

On montre en annexe C que

$$\langle \delta \dot{\rho}_{k,0}^*(0) \delta \dot{\rho}_{k,0}(0) \rangle = \frac{4\pi N k_B T}{m\mathcal{S}} \frac{k(k+1)}{2k+1}, \quad (\text{III.3.1})$$

où  $\mathcal{S} = 4\pi R^2$  désigne la surface de la sphère.

### III.3.4 Dérivation de l'équation de Langevin généralisée

Pour simplifier les notations, on écrit désormais  $B$  et  $\dot{B}$  au lieu de  $B(0)$  et  $\dot{B}(0)$  pour n'importe quelle fonction  $B$  du temps.

L'équation vérifiée par  $C_k(t)$  est une équation de Liouville réécrite comme dans [105] par introduction de l'opérateur de projection  $\mathcal{P} = (A, \cdot)(A, A)^{-1}A$  sur le sous-espace  $A$ , où  $(\cdot, \cdot)$  désigne le produit scalaire  $(A, B) = \langle A^* B \rangle$ . Cette équation est la suivante.

$$\frac{dC_k(t)}{dt} = i\Omega_k \cdot C_k(t) - \int_0^t d\tau K_k(\tau) \cdot C_k(t - \tau), \quad (\text{III.3.2})$$

où

$$\begin{cases} i\Omega_k = (A_k, \dot{A}_k) \cdot (A_k, A_k)^{-1}, \\ K_k(t) = (f_k, f_k(t)) \cdot (A_k, A_k)^{-1}, \\ f_k(t) = e^{i(1-\mathcal{P})\mathcal{L}t} i(1-\mathcal{P})\mathcal{L}A_k, \end{cases}$$

avec  $\mathcal{L}$  l'opérateur de Liouville. Le terme  $f_k(t)$  s'interprète comme une force fluctuant. On trouve alors

$$\begin{aligned} i\Omega_k &= \begin{pmatrix} 0 & -i\langle \delta \rho_{k,0}^* \delta \ddot{\rho}_{k,0} \rangle \\ i\langle \delta \dot{\rho}_{k,0}^* \delta \dot{\rho}_{k,0} \rangle & 0 \end{pmatrix} \cdot C_k(0)^{-1}, \\ &= \begin{pmatrix} 0 & i \\ i\frac{4\pi k_B T}{m\mathcal{S}} \frac{k(k+1)}{S(k)} & 0 \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

La matrice mémoire s'écrit

$$\begin{aligned} K_k(t) &= \left\langle \begin{pmatrix} 0 \\ R_{k,0}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & R_{k,0}(t) \end{pmatrix} \right\rangle \cdot C_k(0)^{-1}, \\ &= \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \frac{m\mathcal{S}}{4\pi N k_B T} \frac{2k+1}{k(k+1)} \langle R_{k,0}^* R_{k,0}(t) \rangle \end{pmatrix}, \end{aligned}$$

où  $R_{k,l}(0) = \delta \ddot{\rho}_{k,l}(0) + \frac{4\pi k_B T}{m\mathcal{S}} \frac{k(k+1)}{S(k)} \delta \rho_{k,l}(0)$  et  $R_{k,l}(t) = e^{i(1-\mathcal{P})\mathcal{L}t} R_{k,l}(0)$ . Remarquons que  $R_{k,l}(t)$  n'est pas simplement obtenu en remplaçant 0 par  $t$  dans l'expression de  $R_{k,l}(0)$  parce qu'il est relié à l'opérateur d'évolution projeté  $e^{i(1-\mathcal{P})\mathcal{L}t}$ . En n'explicitant que le terme en bas à gauche dans cette équation matricielle, il vient

$$\begin{aligned}
i\Omega_k.C_k(t) &= \begin{pmatrix} \star & \star \\ i\frac{4\pi N k_B T}{m\mathcal{S}} \frac{k(k+1)}{(2k+1)S(k)} F(k, t) & \star \end{pmatrix}, \\
K_k(\tau).C_k(t-\tau) &= \begin{pmatrix} \star & \star \\ -i\frac{m\mathcal{S}}{4\pi k_B T k(k+1)} \langle R_{k,0}^* R_{k,0}(\tau) \rangle \frac{d}{dt} F(k, t-\tau) & \star \end{pmatrix}, \\
&= \begin{pmatrix} \star & \star \\ -i\frac{m\mathcal{S}}{4\pi k_B T k(k+1)(2k+1)} \langle R_k^* R_k(\tau) \rangle \frac{d}{dt} F(k, t-\tau) & \star \end{pmatrix},
\end{aligned}$$

où

$$\langle R_k^* R_k(\tau) \rangle = \sum_{|l| \leq k} \langle R_{k,l}^* R_{k,l}(\tau) \rangle = (2k+1) \langle R_{k,0}^* R_{k,0}(\tau) \rangle$$

est le corrélateur total incluant tous les modes (cette définition est analogue à la définition (C.2.3) de  $S(k)$ ).

Finalement, en ne gardant que le terme en bas à gauche dans l'équation matricielle (III.3.2), on obtient

$$\begin{cases} \frac{d^2}{dt^2} F(k, t) + \frac{4\pi k_B T}{m\mathcal{S}} \frac{k(k+1)}{S(k)} F(k, t) \\ + \frac{m\mathcal{S}}{4\pi N k_B T k(k+1)} \int_0^t d\tau \langle R_k^* R_k(t-\tau) \rangle \frac{d}{d\tau} F(k, \tau) = 0, \\ R_k(0) = \sqrt{2k+1} \left( \delta\tilde{\rho}_{k,0}(0) + \frac{4\pi k_B T}{m\mathcal{S}} \frac{k(k+1)}{S(k)} \delta\rho_{k,0}(0) \right), \\ R_k(t) = e^{i(1-\mathcal{P})\mathcal{L}t} R_k(0). \end{cases}$$

Cette équation exacte a une structure compliquée, d'autant plus qu'elle n'est pas fermée en général : on ne peut pas réexprimer le terme de mémoire  $\langle R_k^* R_k(\tau) \rangle$  en fonction de  $F(k, t)$  de manière à obtenir une équation dont  $F(k, t)$  serait la seule inconnue. C'est pourquoi, comme dans le cas euclidien, il faut la simplifier grâce à plusieurs approximations.

## III.4 Approximation du terme de mémoire

### III.4.1 Introduction

Le terme de mémoire dans l'équation (III.3.4) rend la structure de l'équation non triviale. L'idée de la MCT est d'effectuer un certain nombre d'approximations permettant d'exprimer ce terme de mémoire en fonction de  $F(k, t)$ . Nous ne discutons pas ici les approximations effectuées : pour cela, on se reportera à la section III.1.4. L'équation obtenue pourra alors être étudiée numériquement.

On note désormais  $\mathbf{k} = (k, l)$ . L'équation (III.3.4) ne dépend pas de  $l$ , on prend donc  $l = 0$  comme seconde composante du  $\mathbf{k}$  fixé. On écrira aussi  $k$  au lieu de  $\mathbf{k} = (k, 0)$ . Par contre, les seconds indices  $l_i$  dans les sommes sur  $(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4)$  ne sont pas nuls a priori.

Il s'agit d'approcher  $\langle R_k^* R_k(\tau) \rangle = \langle R_k^* e^{i\mathcal{Q}\mathcal{L}\tau} R_k \rangle$ . La première approximation consiste à remplacer  $e^{i\mathcal{Q}\mathcal{L}\tau}$  par  $\mathcal{P}_2 e^{i\mathcal{L}\tau} \mathcal{P}_2$  où  $\mathcal{P}_2$  est l'opérateur de projection sur des produits de modes, défini pour toute variable  $X$  par

$$\mathcal{P}_2 X = \sum_{\mathbf{k}_1 \neq \mathbf{k}_2^*} \sum_{\mathbf{k}_3 \neq \mathbf{k}_4^*} B_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} \left[ \langle B^* B \rangle^{-1} \right]_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3 \mathbf{k}_4} \langle B_{\mathbf{k}_3 \mathbf{k}_4}^* X \rangle,$$

où  $B_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} = \delta\rho_{\mathbf{k}_1} \delta\rho_{\mathbf{k}_2}$ , et où l'on a introduit le "conjugué" de  $\mathbf{k}$ ,  $\mathbf{k}^* = (k, -l)$ . Les conditions  $\mathbf{k}_1 \neq \mathbf{k}_2^*$ ,  $\mathbf{k}_3 \neq \mathbf{k}_4^*$  assurent que  $\langle B_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} \rangle = \langle B_{\mathbf{k}_3 \mathbf{k}_4} \rangle = 0$ . Alors

$$\begin{cases} \mathcal{P}_2 R_k = \sum_{\mathbf{k}_1 \neq \mathbf{k}_2^*} V_k(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) B_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2}, \text{ où} \\ V_k(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) = \sum_{\mathbf{k}_3 \neq \mathbf{k}_4^*} \langle \delta\rho_{\mathbf{k}_3}^* \delta\rho_{\mathbf{k}_4}^* R_k \rangle \cdot \left[ D^{-1} \right]_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3 \mathbf{k}_4}, \end{cases}$$

avec  $D^{-1}$  l'inverse de la matrice  $D$  dont les coefficients sont  $[D]_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3 \mathbf{k}_4} = \langle B_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2}^* B_{\mathbf{k}_3 \mathbf{k}_4} \rangle$ .

### III.4.2 Expression de la matrice inverse

Le coefficient  $D_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3 \mathbf{k}_4}$  est une fonction de corrélation à 4 points qui peut s'exprimer par le théorème de Wick dans l'approximation gaussienne :

$$\begin{aligned} D_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3 \mathbf{k}_4} &\approx \langle \delta\rho_{\mathbf{k}_1}^* \delta\rho_{\mathbf{k}_3} \rangle \langle \delta\rho_{\mathbf{k}_2}^* \delta\rho_{\mathbf{k}_4} \rangle + \langle \delta\rho_{\mathbf{k}_1}^* \delta\rho_{\mathbf{k}_4} \rangle \langle \delta\rho_{\mathbf{k}_2}^* \delta\rho_{\mathbf{k}_3} \rangle, \\ &\approx (\delta_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_3} \delta_{\mathbf{k}_2, \mathbf{k}_4} + \delta_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_4} \delta_{\mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3}) N^2 \frac{S(k_1) S(k_2)}{(2k_1 + 1)(2k_2 + 1)}. \end{aligned}$$

Notons qu'il n'y a que deux termes, le troisième  $\langle \delta\rho_{\mathbf{k}_1}^* \delta\rho_{\mathbf{k}_2}^* \rangle \langle \delta\rho_{\mathbf{k}_3} \delta\rho_{\mathbf{k}_4} \rangle$  étant nul car  $\mathbf{k}_1 \neq \mathbf{k}_2^*$ . Les coefficients de la matrice inverse  $D^{-1}$  s'en déduisent alors (voir annexe C.3.3)

$$[D^{-1}]_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3 \mathbf{k}_4} = \frac{(2k_1 + 1)(2k_2 + 1)}{4N^2 S(k_1) S(k_2)} (\delta_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_3} \delta_{\mathbf{k}_2, \mathbf{k}_4} + \delta_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_4} \delta_{\mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3}).$$

### III.4.3 Expression des numérateurs

Etudions à présent les numérateurs dans la somme sur  $\mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4$

$$N_{\mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4, \mathbf{k}} = \sqrt{2k + 1} \left( \langle \delta\rho_{\mathbf{k}_3}^* \delta\rho_{\mathbf{k}_4}^* \delta\ddot{\rho}_{\mathbf{k}} \rangle + \frac{4\pi k_B T}{m\mathcal{S}} \frac{k(k+1)}{S(k)} \langle \delta\rho_{\mathbf{k}_3}^* \delta\rho_{\mathbf{k}_4}^* \delta\rho_{\mathbf{k}} \rangle \right).$$

Une intégration par partie conduit à

$$\langle \delta\rho_{\mathbf{k}_3}^* \delta\rho_{\mathbf{k}_4}^* \delta\ddot{\rho}_{\mathbf{k}} \rangle = -\langle \delta\dot{\rho}_{\mathbf{k}_3}^* \delta\rho_{\mathbf{k}_4}^* \delta\dot{\rho}_{\mathbf{k}} \rangle - \langle \delta\rho_{\mathbf{k}_3}^* \delta\dot{\rho}_{\mathbf{k}_4}^* \delta\dot{\rho}_{\mathbf{k}} \rangle.$$

Le second terme dans le membre de droite n'est que le symétrisé du premier par échange de  $\mathbf{k}_3$  et  $\mathbf{k}_4$ . Ainsi, on a

$$N_{\mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4, \mathbf{k}} = \sqrt{2k+1} \left( -U_{\mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4, \mathbf{k}} - U_{\mathbf{k}_4, \mathbf{k}_3, \mathbf{k}} + \frac{4\pi k_B T}{m\mathcal{S}} \frac{k(k+1)}{S(k)} T_{\mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4, \mathbf{k}} \right),$$

où

$$\begin{cases} U_{\mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4, \mathbf{k}} = \langle \delta\rho_{\mathbf{k}_3}^* \delta\rho_{\mathbf{k}_4}^* \delta\rho_{\mathbf{k}} \rangle, \\ T_{\mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4, \mathbf{k}} = \langle \delta\rho_{\mathbf{k}_3}^* \delta\rho_{\mathbf{k}_4}^* \delta\rho_{\mathbf{k}} \rangle. \end{cases}$$

### III.4.4 Approximation de convolution

$T_{\mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4, \mathbf{k}}$  est obtenu par l'approximation de convolution, qui consiste à négliger la fonction de corrélation directe à 3 points  $c^{(3)}$ , voir l'annexe C.3.5 :

$$T_{\mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4, \mathbf{k}} \approx N \begin{pmatrix} k & k_3 & k_4 \\ 0 & l_3 & l_4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k & k_3 & k_4 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} S(k)S(k_3)S(k_4).$$

### III.4.5 Expression de $U_{\mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4, \mathbf{k}}$

On montre également dans l'annexe C.3.2 l'expression suivante

$$\begin{aligned} U_{\mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4, \mathbf{k}} &= \frac{Nk_B T}{m\mathcal{S}} 2\pi \{k(k+1) + k_3(k_3+1) - k_4(k_4+1)\} \\ &\quad \times \begin{pmatrix} k_3 & k_4 & k \\ l_3 & l_4 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k_3 & k_4 & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} S(k_4). \end{aligned}$$

### III.4.6 Expression de $V_k(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2)$

Revenons à  $V_k(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2)$ . En sommant sur  $\mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4$  et en utilisant l'équation d'Ornstein-Zernike  $1/S(k) = 1 - \rho c(k)$ , voir l'annexe C.3.5, on obtient

$$\begin{aligned} V_k(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) &= \frac{\pi\rho k_B T}{mN\mathcal{S}} \delta_{l_1+l_2, 0} \sqrt{(2k_1+1)(2k_2+1)} \sqrt{(2k+1)(2k_1+1)(2k_2+1)} \\ &\quad \times \begin{pmatrix} k_1 & k_2 & k \\ l_1 & l_2 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k_1 & k_2 & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ &\quad \times \left[ (k(k+1) + k_1(k_1+1) - k_2(k_2+1))c(k_1) + (k(k+1) + k_2(k_2+1) - k_1(k_1+1))c(k_2) \right]. \end{aligned}$$

### III.4.7 Terme de mémoire

Le terme de mémoire s'exprime à partir de

$$\langle (R_k \mathcal{P}_2)^* \mathcal{P}_2 R_k(t) \rangle = \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}'_1, \mathbf{k}'_2} |V_k(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) V_k(\mathbf{k}'_1, \mathbf{k}'_2)| \langle \delta\rho_{\mathbf{k}_1}^* \delta\rho_{\mathbf{k}_2}^* \delta\rho_{\mathbf{k}'_1}(t) \delta\rho_{\mathbf{k}'_2}(t) \rangle.$$

L'approximation gaussienne donne

$$\langle \delta \rho_{\mathbf{k}_1}^* \delta \rho_{\mathbf{k}_2}^* \delta \rho_{\mathbf{k}'_1}(t) \delta \rho_{\mathbf{k}'_2}(t) \rangle \approx (\delta_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}'_1} \delta_{\mathbf{k}_2, \mathbf{k}'_2} + \delta_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}'_2} \delta_{\mathbf{k}_2, \mathbf{k}'_1}) N^2 \frac{F(k_1, t) F(k_2, t)}{(2k_1 + 1)(2k_2 + 1)}.$$

Donc

$$\langle (R_k \mathcal{P}_2)^* \mathcal{P}_2 R_k(t) \rangle = \frac{2\pi^2 \rho^2 (k_B T)^2}{m^2 \mathcal{S}^2} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} |\tilde{V}_k(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2)|^2 F(k_1, t) F(k_2, t),$$

où

$$\begin{aligned} \tilde{V}_k(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) &= \delta_{l_1+l_2, 0} \sqrt{(2k+1)(2k_1+1)(2k_2+1)} \\ &\quad \times \begin{pmatrix} k_1 & k_2 & k \\ l_1 & l_2 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k_1 & k_2 & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ &\quad \times \left[ (k(k+1) + k_1(k_1+1) - k_2(k_2+1))c(k_1) \right. \\ &\quad \left. + (k(k+1) + k_2(k_2+1) - k_1(k_1+1))c(k_2) \right]. \end{aligned}$$

La somme sur  $l_1 = -l_2$  dans l'expression de  $\langle (R_k \mathcal{P}_2)^* \mathcal{P}_2 R_k(t) \rangle$  se simplifie en remarquant que  $\tilde{V}_k$  est de la forme  $\tilde{V}_k = f(k, k_1, k_2) \begin{pmatrix} k_1 & k_2 & k \\ l_1 & l_2 & 0 \end{pmatrix}$ , et en utilisant un cas particulier de la relation d'orthogonalisation (C.1.10), ce qui donne

$$\begin{aligned} W_k(k_1, k_2) &:= \sum_{l_1, l_2} |\tilde{V}_k(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2)|^2, \\ &= (2k_1 + 1)(2k_2 + 1) \begin{pmatrix} k_1 & k_2 & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \\ &\quad \times \left[ (k(k+1) + k_1(k_1+1) - k_2(k_2+1))c(k_1) \right. \\ &\quad \left. + (k(k+1) + k_2(k_2+1) - k_1(k_1+1))c(k_2) \right]^2. \end{aligned}$$

Enfin on a l'expression suivante du terme de mémoire

$$\langle (R_k \mathcal{P}_2)^* \mathcal{P}_2 R_k(t) \rangle = \frac{2\pi^2 \rho^2 (k_B T)^2}{m^2 \mathcal{S}^2} \sum_{k_1, k_2} W_k(k_1, k_2) F(k_1, t) F(k_2, t).$$

L'équation de MCT s'écrit donc

$$\begin{cases} \frac{d^2}{dt^2} F(k, t) + \frac{4\pi k_B T}{m \mathcal{S}} \frac{k(k+1)}{S(k)} F(k, t) + \int_0^t d\tau K(k, t-\tau) \frac{\partial}{\partial \tau} F(k, \tau) = 0, \\ K(k, t-\tau) = \frac{\pi \rho k_B T}{2m \mathcal{S}^2 k(k+1)} \sum_{k_1, k_2} W_k(k_1, k_2) F(k_1, t-\tau) F(k_2, t-\tau). \end{cases}$$

En pratique, nous utiliserons plutôt l'équation vérifiée par le corrélateur normalisé  $f(k, t) = F(k, t)/S(k)$ , qui s'écrit, avec  $\Omega^2(k) = \frac{4\pi k_B T}{mS} \frac{k(k+1)}{S(k)}$ , et  $Z_k(k_1, k_2) = W_k(k_1, k_2)S(k_1)S(k_2)$ ,

$$\begin{cases} \frac{d^2}{dt^2} f(k, t) + \Omega^2(k) f(k, t) + \int_0^t d\tau K(k, t - \tau) \frac{\partial}{\partial \tau} f(k, \tau) = 0, \\ K(k, t - \tau) = \frac{\pi \rho k_B T}{2mS^2 k(k+1)} \sum_{k_1, k_2} Z_k(k_1, k_2) f(k_1, t - \tau) f(k_2, t - \tau). \end{cases} \quad (\text{III.4.1})$$

### III.4.8 Comportement asymptotique

L'une des questions posées dans le cadre de la MCT est celle de l'existence et de la nature de la transition ergodique/non-ergodique, qui est définie comme dans le cas euclidien classique.

A haute température, c'est-à-dire au-dessus d'une certaine température critique  $T_c$ , le corrélateur  $f(k, t)$  converge vers 0 aux temps longs et pour toute valeur de  $k$ . A partir de  $T_c$ , ce corrélateur ne converge plus vers 0 mais vers une valeur constante  $f(k) > 0$ . Ce paramètre indépendant du temps est donc directement associé à une brisure d'ergodicité du système : lorsque celui-ci devient non nul, les modes de densité ne se décorrèlent plus entièrement sur des temps arbitrairement longs, et le système n'est donc plus ergodique. Ce paramètre est logiquement nommé *paramètre de non-ergodicité* [92, 100]. Il correspond au plateau aux temps longs représenté sur la figure III.1.

Nous souhaitons vérifier si 1) la diminution de la courbure (donc l'augmentation de  $R/\sigma$ ) entraîne un ralentissement de la dynamique, et 2) si la transition est de même nature que dans le cas euclidien. On répond à 1) en regardant comment la température de transition  $T_c$  varie avec  $R/\sigma$ , et à 2) en suivant le comportement de  $f(k)$  en fonction de  $T$ . C'est pourquoi nous nous contentons ici de regarder le comportement asymptotique, aux temps longs, de la solution de l'équation de MCT, ce qui est plus simple numériquement que de déterminer la solution à tout temps  $f(k, t)$ .

#### Détermination du paramètre de non-ergodicité $f(k)$

Une méthode classique pour étudier les propriétés des solutions de l'équation de MCT (III.4.1) est de prendre la transformée de Laplace en temps de cette dernière [92, 100, 119], définie par (C.1.18).

On obtient

$$\tilde{K}(k, z) = \frac{-z + z^2 \tilde{f}(k, z) + \Omega(k) \tilde{f}(k, z)}{1 - z \tilde{f}(k, z)}.$$

La limite  $f(k) := \lim_{t \rightarrow \infty} f(k, t)$  s'obtient grâce à la propriété (C.1.19)  $z\tilde{u}(k, z) \rightarrow_{z \rightarrow 0} u(k)$  :

$$\frac{f(k)}{1 - f(k)} = M_\infty(k), \quad (\text{III.4.2})$$

où

$$\begin{aligned} M_\infty(k) &= \frac{1}{\Omega^2(k)} K_\infty(k) \\ &= \frac{\rho S(k)}{8\mathcal{S}k^2(k+1)^2} \sum_{k_1, k_2} Z_k(k_1, k_2) f(k_1) f(k_2). \end{aligned} \quad (\text{III.4.3})$$

On résout cette équation fermée suivant un algorithme récursif. On part de la condition initiale  $f^{(0)}(k) = 1$  ; après  $i$  itérations on calcule  $f^{(i+1)}(k)$  par la relation

$$\frac{f^{(i+1)}(k)}{1 - f^{(i+1)}(k)} = M_\infty^{(i)}(k),$$

soit

$$f^{(i+1)}(k) = \frac{M_\infty^{(i)}(k)}{1 + M_\infty^{(i)}(k)}. \quad (\text{III.4.4})$$

A l'itération  $i - 1$ , on calcule  $f^{(i)}(k')$  grâce à (III.4.4) pour chaque valeur de  $k'$  inférieure à une valeur de coupure  $k_c$ . A l'itération  $i$ , on calcule  $M_\infty(k')$  par (III.4.3) puis  $f^{(i+1)}(k')$ , pour chaque  $k'$ , par (III.4.4) à nouveau. On arrête l'itération lorsque  $f$  atteint une valeur quasi-constante, suivant le critère

$$\sum_k |f^{(i+1)}(k) - f^{(i)}(k)|^2 < 10^{-8}.$$

Cela se produit après quelques itérations en général, sauf près de la transition où le nombre d'itérations peut dépasser 100.

### III.4.9 MCT euclidienne et limite euclidienne

Dans cette section nous rappelons les équations de la MCT euclidienne à deux dimensions et montrons comment retrouver la limite euclidienne à partir des équations sphériques, ce qui permet une vérification indirecte de ces dernières.

#### L'équation de MCT sur le plan euclidien

L'équation de la MCT euclidienne à deux dimensions s'obtient de façon similaire à l'équation à trois dimensions [105], la seule différence étant que la somme  $\sum_{\mathbf{k}_1}$  est remplacée par  $\mathcal{S}/(2\pi)^2 \int d\mathbf{k}_1$  (au lieu de  $V/(2\pi)^3 \int d\mathbf{k}_1$  où  $V$  serait le volume du système). Elle s'écrit

$$\begin{cases} \frac{d^2 f(k, t)}{dt^2} + \frac{k_B T}{m} \frac{k^2}{S(k)} f(k, t) + \int_0^t d\tau K(k, t - \tau) \frac{\partial f(k, \tau)}{\partial \tau} = 0, \\ K(k, t) = \frac{\rho k_B T}{8\pi^2 m} \int_{\mathbb{R}^2} d\mathbf{k}_1 |\tilde{V}_{\mathbf{k}-\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_1}|^2 S(k_1) S(|\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}|) f(k_1, t) f(|\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}|, t), \end{cases} \quad (\text{III.4.5})$$

où

$$\tilde{V}_{\mathbf{k}-\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_1} = (\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{k}_1)c(k_1) + \hat{\mathbf{k}} \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}_1)c(|\mathbf{k} - \mathbf{k}_1|).$$

Nous n'utiliserons pas l'écriture (III.4.5) en pratique pour caractériser la transition de MCT. Nous allons plutôt la réécrire sous la forme d'une intégrale sur  $k_1$  et  $k_2$  réels positifs tels que  $|k_1 - k| < k_2 < k_1 + k$ , ce qui présente un double intérêt :

1) Une telle intégrale est moins coûteuse numériquement à calculer que l'intégrale initiale sur  $\mathbf{k}_1 \in \mathbb{R}^2$ ,

2) Dans cette écriture  $k_1$  et  $k_2$  s'interprètent comme des normes de vecteurs d'onde et jouent le même rôle que les indices entiers dans (III.4.1), ce qui nous permet d'obtenir la limite euclidienne  $R \rightarrow \infty$  des équations de la MCT sphérique.

### Réécriture du terme de mémoire

Le moyen le plus simple de vérifier la cohérence entre les équations sphériques et les équations euclidiennes n'est pas de directement prendre la limite  $R \rightarrow \infty$  dans les équations sphériques car il n'est pas évident a priori de voir comment introduire les vecteurs  $\mathbf{k}$ ,  $\mathbf{k}_1$ ,  $\mathbf{k}_2$  en partant des entiers  $k$ ,  $k_1$ ,  $k_2$ .

Au lieu de cela, nous allons partir du terme de mémoire  $K(k, t)$  euclidien écrit comme une intégrale sur un vecteur  $\mathbf{k}_1$ , puis introduire une seconde intégrale sur  $\mathbf{k}_2$  via une fonction  $\delta$ , et ensuite intégrer sur les angles associés à ces vecteurs.

On trouve alors (voir annexe C.3.4)

$$\begin{aligned} K(k, t) &= \frac{\rho k_B T}{8\pi^2 k^2 m} \int_0^\infty dk_1 \int_{|k-k_1|}^{k+k_1} dk_2 \frac{k_1 k_2}{\sqrt{-k^4 - k_1^4 - k_2^4 + 2(k^2 k_1^2 + k^2 k_2^2 + k_1^2 k_2^2)}} \\ &\quad \times [(k^2 - k_2^2 + k_1^2)c(k_1) + (k^2 + k_2^2 - k_1^2)c(k_2)]^2 \\ &\quad \times S(k_1)S(k_2)f(k_1, t)f(k_2, t). \end{aligned} \quad (\text{III.4.6})$$

#### III.4.10 Limite euclidienne

L'expression (III.4.6) permet d'écrire simplement la limite euclidienne des équations de MCT sur la sphère (III.4.1) en utilisant la limite classique de symboles  $3j$  (C.1.11). Chaque entier  $k$  est remplacé par  $Rk$ , où  $R \rightarrow \infty$ , ce qui donne

$$\begin{aligned} K(k, t) &\approx \frac{\rho k_B T}{8\pi^2 k^2 m} \sum_{k_1 \geq 0, |k-k_1| < k_2 < k+k_1} \frac{k_1 k_2}{\sqrt{-k^4 - k_1^4 - k_2^4 + 2(k^2 k_1^2 + k^2 k_2^2 + k_1^2 k_2^2)}} \\ &\quad \times [(k^2 - k_2^2 + k_1^2)c(k_1) + (k^2 + k_2^2 - k_1^2)c(k_2)]^2 \\ &\quad \times S(k_1)S(k_2)f(k_1, t)f(k_2, t). \end{aligned} \quad (\text{III.4.7})$$

La comparaison entre (III.4.6) et (III.4.7) montre le passage du terme de mémoire sphérique au terme de mémoire euclidien. Les autres termes dans l'équation de MCT sont faciles à traiter. Le passage à la limite que nous venons de présenter ne pose pas de problème majeur, mais nous avons cependant eu certaines difficultés pour l'obtenir. Nous avons un temps un facteur 2 supplémentaire par rapport à la vraie limite.

## III.5 Résultats

Nous avons résolu l'équation fermée (III.4.2) que vérifie le paramètre de non-ergodicité  $f(k)$ , suivant le schéma (III.4.4) avec la condition initiale  $f^{(0)}(k) = 1$ , pour  $\bar{\rho} = 0.92$ , des températures variables entre  $T = 1$  et  $T = 2$ , et, dans le cas sphérique, les courbures  $R/\sigma = 9.3$  (correspondant à  $N = 1000$ ),  $R/\sigma = 13.2$  ( $N = 2000$ ),  $R/\sigma = 18.5$  ( $N = 4000$ ) et  $R/\sigma = 32.3$  ( $N = 12000$ ). Nous avons également résolu l'équation dans le plan euclidien  $E^2$ . Le choix de tailles suffisamment grandes  $N \geq 1000$  a pour objectif de limiter les effets de taille finie. Sur  $E^2$ , nous nous sommes placés dans le régime liquide et avons atteint une taille maximale de  $N = 14400$  afin d'avoir des facteurs de structure suffisamment bien résolus (voir plus bas).

Désormais, nous notons la température de transition dynamique  $T_c$  et non plus  $T_{\text{MCT}}$ , par mesure de simplicité. Nous discutons plus loin la question de la continuité de la transition : la valeur  $f_{\text{max}}$  de  $f$  croît-elle continûment à partir de 0 à  $T_c$  ou saute-t-elle à une valeur  $f_c > 0$  ?

Nous avons estimé  $T_c$  par dichotomie : si  $f \neq 0$  à  $T_1$  et  $f = 0$  à  $T_2 > T_1$ , nous résolvons l'équation pour une température intermédiaire  $T_3 \in [T_1, T_2]$ . Nous nous sommes arrêtés une fois  $T_c$  déterminé à environ  $\pm 0.02$  près. Cette barre d'erreur ne tient compte que de l'écart entre deux températures où  $f$  passe de 0 à une valeur non nulle, et pas d'autres sources significatives comme la mauvaise résolution du  $S(k)$ , ou une valeur de coupure  $k_{\text{max}}$  trop faible pour la double somme  $\sum_{k_1, k_2}$  (nous avons cherché à minimiser autant que possible ces sources d'erreurs). La fonction  $S(k)$  est généralement mieux résolue sur le plan que sur la sphère.

### III.5.1 Facteur de structure statique

#### Sur la sphère

Les facteurs de structure nécessaires à la résolution de (III.4.4) ont été calculés par des simulations de dynamique moléculaire suivant la formule

$$S(k) = \frac{1}{N} \langle \delta \rho_{k,0}^* \rho_{k,0} \rangle,$$

où  $\delta \rho_{k,0} = \sum_{i=1}^N Y_{k,0}^*(\Omega_i) = \sum_{i=1}^N P_k(\cos(\theta_i))$ .

Nous les avons calculés pour tout  $k = 1, \dots, k_{\text{max}}$ , avec  $k_{\text{max}}$  choisi de sorte à ce que  $S(k)$  n'oscille presque plus aux  $k$  grands. Cette valeur doit être augmentée lorsque l'on augmente  $R/\sigma$ .

Il existe deux sources de mauvaise résolution du  $S(k)$  pouvant conduire à un résultat erroné pour  $f$  :

- Le système n'est pas suffisamment équilibré, ce qui typiquement conduit à une sous-estimation du maximum de  $S(k)$  (si le système est mal équilibré, l'ordre local, caractérisé par le premier pic de  $S(k)$  essentiellement, est plus faible), ce qui risque de conduire à  $f = 0$  alors que la valeur réelle est non nulle et donc à sous-estimer  $T_c$ .

- La moyenne canonique  $\langle \cdot \rangle$ , remplacée par une moyenne temporelle, n'est pas effectuée sur un nombre suffisamment important de configurations, ce qui se manifeste typiquement par l'apparition de légères fluctuations diminuant la résolution de  $S(k)$ . Nous avons choisi un nombre de configurations  $n_{\text{conf}} = 1000$ .

### Dans le plan euclidien

Le facteur de structure a une définition analogue sur le plan

$$S(k) = \frac{1}{N} \langle \delta\rho_{\mathbf{k}} \delta\rho_{-\mathbf{k}} \rangle,$$

où  $\delta\rho_{\mathbf{k}} = \sum_{i=1}^N e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i}$ .

Les problèmes décrits pour le cas sphérique sont toujours présents. A chaque température, nous avons choisi une taille suffisante pour que les oscillations à longue portée de la fonction de distribution de paires  $g(r)$  soient très faibles, ce qui permet d'obtenir une résolution correcte de  $S(k)$  puisque celui-ci est relié à la transformée de Fourier de  $g(r)$  par la relation  $S(k) = 1 + \rho \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} g(r)$ , où  $\rho = N/V$  est le volume du système. Si  $g(r)$  oscille encore autour de sa valeur asymptotique 1 pour les plus grandes valeurs de  $r$ , ceci se traduit par des oscillations non physiques de  $S(k)$  pour les faibles valeurs de  $k$ , notamment avant le premier pic. Ces oscillations peuvent conduire à une mauvaise estimation de la température de transition  $T_c$  et doivent donc être minimisées. C'est pourquoi, à chaque valeur de  $T$ , nous choisissons  $N$  assez grand pour que les fluctuations de  $g(r)$  s'annulent à une distance inférieure à la demi taille de la boîte de simulation, ce qui nous a fait atteindre une taille maximale de  $N = 14400$ .

De plus, contrairement au cas sphérique, le système cristallise à une certaine température  $T^*$  (on courbe le système justement pour éviter la cristallisation!), et on ne peut donc plus l'équilibrer sous cette température, ce qui empêche de calculer  $S(k)$ . On trouve  $T^* \approx 1.45$ , et on ne calcule  $S(k)$  et  $f(k)$  qu'à des températures supérieures.

La figure III.4 présente l'effet sur le facteur de structure de varier la température à courbure fixée et vice-versa. Il est tracé en fonction de la variable adimensionnée  $k\sigma/R$  sur  $S^2$  et en fonction de  $k\sigma$  sur  $E^2$ , ce qui permet une comparaison directe.

### III.5.2 Facteur de structure dynamique

Le facteur de structure statique  $S(k)$  suffit à déterminer le paramètre de non-ergodicité  $f(k)$ , via l'équation (III.4.4), et donc la température de transition  $T_c$  théorique. Il est intéressant de comparer  $T_c$  à la température empirique  $T_c^{\text{emp}}$  estimée en ajustant les temps de relaxation obtenus numériquement sur la sphère par la loi prévue par la MCT, de la forme  $\tau \propto (T - T_c^{\text{emp}})^{-\gamma}$ . Nous avons pour cela besoin du temps de relaxation, qui est ici aussi estimé comme le temps au bout duquel la fonction intermédiaire incohérente

$$F_s(k, t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left\langle P_k \left( \cos \left( \frac{r_i(0, t)}{R} \right) \right) \right\rangle$$

atteint 0.1.

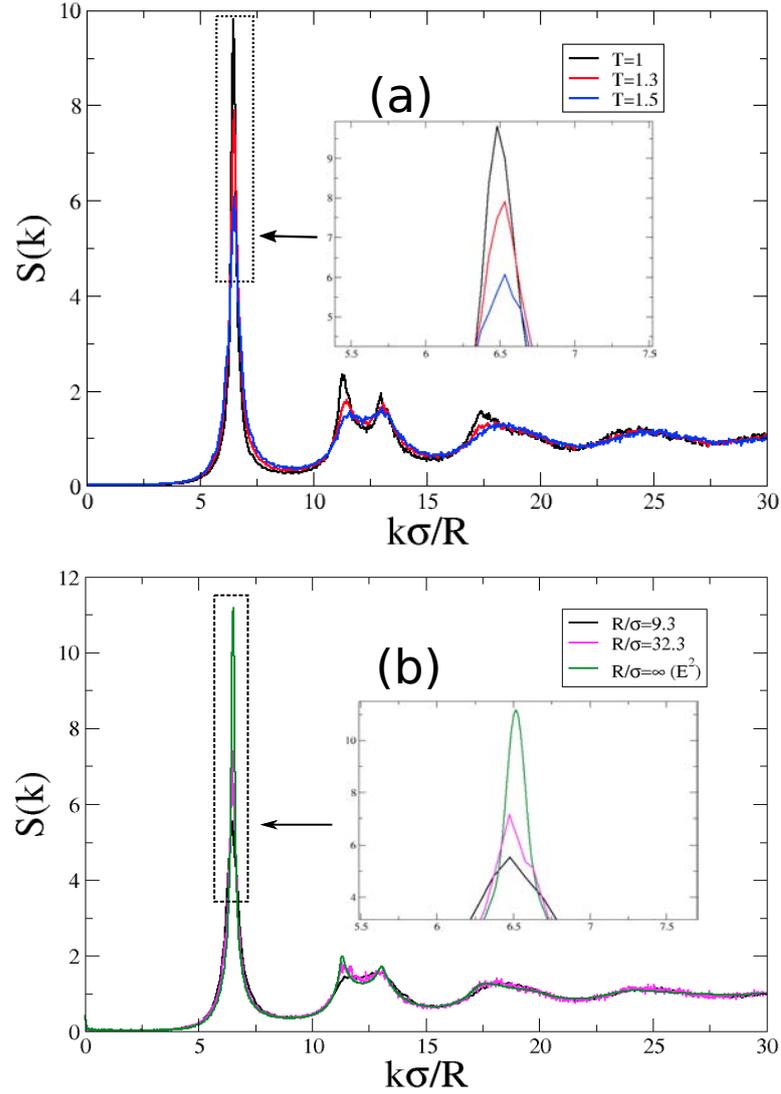


Fig. III.4 : Variations du facteur de structure statique  $S(k)$  à  $\tilde{\rho} = 0.92$ . (a)  $S(k)$  sur la sphère pour  $R/\sigma = 18.5$  et  $T = 1, 1.3$  et  $1.5$ . (b)  $S(k)$  pour  $T = 1.45$ , et  $R/\sigma = 9.3, 32.3$  et sur  $E^2$ .

### III.5.3 Remarques sur l'approximation de $M_\infty(k)$ dans le cas euclidien

L'intégrand dans l'expression de  $M_\infty(k)$  diverge comme l'inverse d'une racine carrée aux bords de l'intégrale, pour  $k_1$  fixé

$$M_\infty(k) = \frac{\rho k_B T}{8\pi^2 k^2 m} \int_0^\infty dk_1 \int_{|k-k_1|}^{k+k_1} dk_2 \frac{k_1 k_2}{\sqrt{-k^4 - k_1^4 - k_2^4 + 2(k^2 k_1^2 + k^2 k_2^2 + k_1^2 k_2^2)}} \\ \times [(k^2 - k_2^2 + k_1^2)c(k_1) + (k^2 + k_2^2 - k_1^2)c(k_2)]^2 S(k_1)S(k_2)f(k_1)f(k_2).$$

L'intégration numérique de cette grandeur est un peu plus subtile que dans le cas sphérique où il s'agit juste d'une somme dont l'intégrand ne diverge pas aux bords. Si l'on choisit une méthode des rectangles ou des trapèzes, la convergence vers le résultat exact a lieu suivant l'inverse de la racine du nombre d'itérations, ce qui n'est pas suffisant. Afin d'améliorer la méthode, on estime l'intégrale en considérant des termes sous-dominants par rapport à la somme de Riemann dans l'approximation de l'intégrale pour un grand nombre de pas de discrétisation. La première méthode conduisait à une sous-estimation de  $M_\infty(k)$  et donc de la température de transition  $T_c$  de l'ordre de 10%, qui semblait alors plus faible qu'à  $R/\sigma$  fini. L'utilisation de la seconde méthode conduit à une valeur plus importante permettant une meilleure convergence de la méthode.

Illustrons le principe de la méthode que nous avons adoptée sur un exemple. Considérons pour simplifier que l'on souhaite intégrer entre 0 et 1 la fonction  $f : x \rightarrow (x - 1/2)^2/\sqrt{x(1-x)}$ , continue intégrable sur  $]0, 1[$  mais divergeant en 0 et en 1. On ne peut pas appliquer la méthode des rectangles ou des trapèzes sur tout  $[0, 1]$  en raison de la divergence aux bords. On introduit donc une variante de la somme de Riemann intervenant dans la méthode des rectangles

$$S_n = \frac{1}{n} \sum_{i=0}^{n-1} f\left(\frac{i+0.5}{n}\right),$$

qui converge bien vers l'intégrale  $I = \int_0^1 f$  pour  $n \rightarrow \infty$  mais en supprimant la divergence aux bords. La convergence n'est cependant pas suffisamment rapide en raison de la contribution au voisinage de 0 et 1. En effet, pour avoir une approximation de  $I \approx 0.3927$  à  $10^{-3}$  près, il faut aller jusqu'à un nombre de pas de l'ordre de 100000 :  $S_{100000} \approx 0.3917$  ce qui allonge fortement le temps de calcul et s'avère très limitant si l'on adapte cette méthode pour le calcul de  $M_\infty(k)$ .

Nous cherchons donc des termes sous-dominants dans l'approximation de  $I$  pour  $n$  grand rendant compte des contributions aux bords, avec  $f$  la fonction test ci-dessus. On montre que la singularité aux bords donne une divergence en  $1/\sqrt{n}$  et on peut écrire

$$I = S_n + \frac{B}{\sqrt{n}} \left(1 + \frac{C}{n} + o\left(\frac{1}{n}\right)\right).$$

La forme du premier terme sous-dominant s'obtient par exemple en vérifiant que  $D_{n_1, n_2}(I) := (\sqrt{n_2}S_{n_2} - \sqrt{n_1}S_{n_1})/(\sqrt{n_2} - \sqrt{n_1})$  converge rapidement vers  $I$  :  $D_{100, 200} \approx 0.3928$  donne déjà une meilleure estimation que  $S_{100000}$ .

Nous avons donc testé un tel développement pour le calcul de  $M_\infty(k)$ , en approchant l'intégrale interne

$$I(k, k_1) = \int_{|k-k_1|}^{k+k_1} dk_2 \frac{k_1 k_2}{\sqrt{-k^4 - k_1^4 - k_2^4 + 2(k^2 k_1^2 + k^2 k_2^2 + k_1^2 k_2^2)}} \\ \times [(k^2 - k_2^2 + k_1^2)c(k_1) + (k^2 + k_2^2 - k_1^2)c(k_2)]^2 S(k_1)S(k_2)f(k_1)f(k_2)$$

par le quotient associé défini de façon analogue  $D_{n_1, n_2}(I(k, k_1))$ , avec  $n_1 = 200$ ,  $n_2 = 400$ , ce qui donne une précision de l'ordre de  $10^{-4}$  sur le résultat.

### III.5.4 $f(k)$ en fonction de $T$

Au-dessus de la transition, la MCT prévoit que le paramètre  $f(k)$  soit nul pour toute valeur de  $k$ . Il n'est donc pas nécessaire de déterminer toute la courbe de  $f(k)$  en fonction de  $k$  pour mettre en évidence la transition ; celle-ci se produit lorsque la valeur maximale  $f_{\max}$  de  $f(k)$  devient non nulle. Nous avons déterminé  $f(k)$  grâce à l'algorithme récursif décrit précédemment dans le cas sphérique, et grâce à un algorithme analogue dans le cas euclidien. La figure III.5 présente  $f(k)$  juste en dessous de la température de transition  $T_c$ , pour deux courbures différentes (en fonction de  $k\sigma/R$ ) et sur  $E^2$  (en fonction de  $k\sigma$ ). On remarque que  $f(k)$  est déjà d'ordre 1, ce qui est une marque de la discontinuité de la transition. Par ailleurs, l'allure de  $f(k)$  a des similitudes avec celles de  $S(k)$  puisqu'il présente un premier pic marqué, suivi d'un double pic.

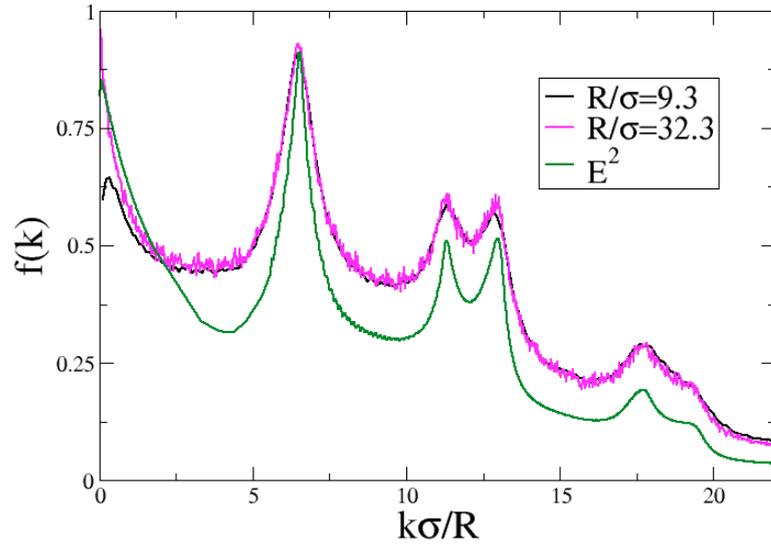


Fig. III.5 : Paramètre de non-ergodicité  $f(k)$  pour  $R/\sigma = 9.3, 32.3$  et sur  $E^2$ , juste en dessous de  $T_c$ .

La figure III.6 présente la valeur maximale  $f_{\max}$  en fonction de  $T$  pour les 4 courbures et le cas euclidien. Le passage de  $f_{\max} = 0$  à  $f_{\max} > 0$  marque la transition. La température  $T_c$  croît entre  $R/\sigma = 9.3$  et la limite euclidienne  $R/\sigma \rightarrow \infty$ .

Dans le plan  $E^2$ , on ne calcule  $f(k)$  qu'à des températures peu inférieures à  $T_c$  en raison de la cristallisation à  $T^*$  qui est de l'ordre de (mais inférieure à)  $T_c$ .

### III.5.5 Estimation de la transition par comparaison aux données de dynamique moléculaire

Suivant la procédure utilisée par exemple par dans la référence [109], nous avons par ailleurs comparé la MCT à nos résultats de dynamique moléculaire en ajustant le temps de relaxation  $\tau$  estimé à partir du  $F_s(k, t)$  issu des simulations numériques suivant la loi prédite par la MCT au voisinage de la transition

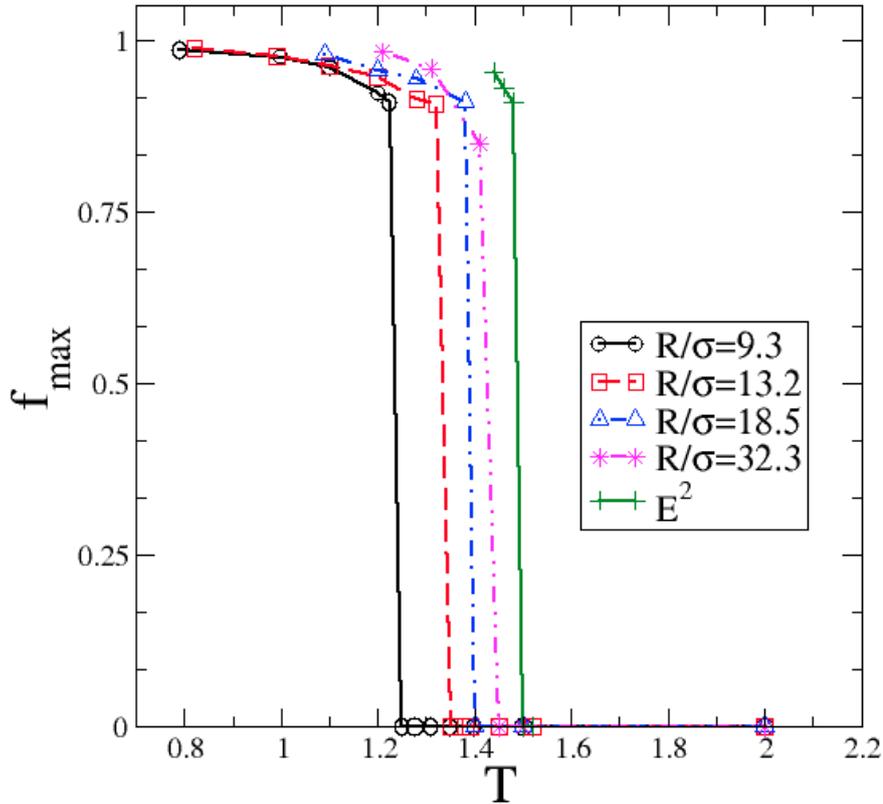


Fig. III.6 : Valeur maximale  $f_{\max}$  de  $f(k)$  en fonction de  $T$  pour les 4 courbures étudiées et  $\tilde{\rho} = 0.92$ , et pour le plan euclidien ( $R/\sigma \rightarrow \infty$ ). Celle-ci passe discontinûment de 0 à une valeur non nulle à une température  $T_c$  qui augmente avec  $R/\sigma$ .

$$\tau \sim (T - T_c^{emp})^{-\gamma}. \quad (\text{III.5.1})$$

Dans cette loi de puissance,  $T_c^{emp}$  désigne évidemment la température de transition, mais puisque nous faisons ici une comparaison aux données de dynamique moléculaire, il s'agit d'un paramètre libre décrivant un "crossover" dans les données dynamiques et dont la valeur sera prise de sorte à avoir la meilleure comparaison possible. L'exposant  $\gamma$  en revanche n'est pas laissé libre, nous choisissons la valeur 2.38 obtenue pour la MCT euclidienne en dimension 2 [103]. N'ayant pas calculé  $F_s(k, t)$  dans le cas euclidien, nous n'avons effectué cet ajustement que pour les données sphériques. Une fois  $T_c^{emp}$  choisi de façon optimale, il est possible de représenter  $\log(\tau)$  en fonction de  $\epsilon = (T - T_c^{emp})/T_c^{emp}$ , ce qui permet de vérifier que la valeur de  $T_c^{emp}$  choisie est bonne et d'estimer le préfacteur dans la relation (III.5.1). C'est ce qui est fait sur la figure III.7. Celle-ci montre que l'ajustement en loi de puissance avec l'exposant théorique est bon. D'autre part le préfacteur décroît lorsque  $R/\sigma$  croît. Attention au fait que cela ne signifie pas que  $\tau$  décroît ! C'est le contraire :  $\tau$  croît puisque la fragilité augmente. La raison pour laquelle  $\tau$  semble décroître avec  $R/\sigma$  sur cette figure est que l'abscisse varie avec la courbure puisque  $T_c^{emp}$  varie. Nous n'avons pas d'interprétation simple

de cette décroissance du préfacteur.

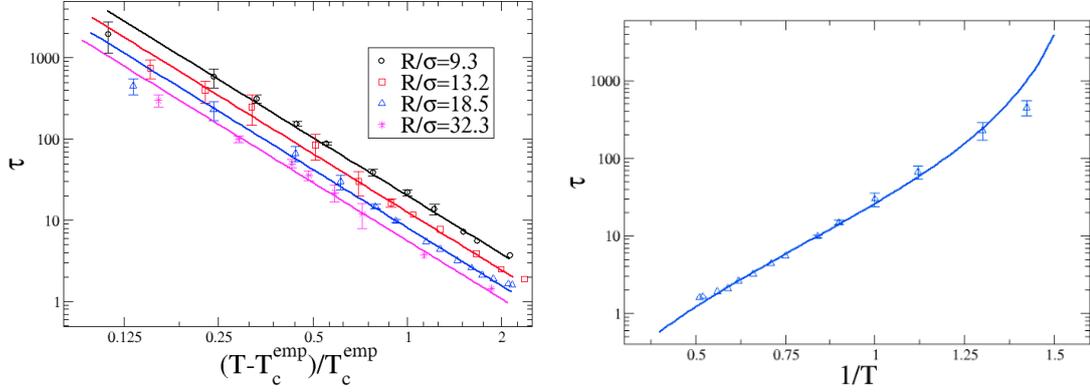


Fig. III.7 : (Gauche) Graphe de  $\log(\tau)$  en fonction de  $\epsilon = (T - T_c^{emp})/T_c^{emp}$  pour les 4 courbures étudiées et  $\tilde{\rho} = 0.92$ . (Droite) Diagramme d'Arrhenius du temps de relaxation ajusté par la loi prévue par la MCT (III.5.1) pour  $R/\sigma = 18.5$ . L'ajustement est correct sur environ 3 décades.

Comparons les valeurs de  $T_c$  et  $T_c^{emp}$  pour les différentes courbures. Nous donnons également la valeur de  $T_0$ , la température de blocage dynamique obtenue par un ajustement des temps de relaxation par une loi VFT (I.1.2).

$R/\sigma$	$T_c$	$T_c^{emp}$	$T_0$	$T_c/T_c^{emp}$
9.3	1.24	0.45	0.17	2.8
13.2	1.33	0.53	0.20	2.7
18.5	1.38	0.62	0.22	2.5
32.3	1.43	0.70	0.40	2.2

Il en ressort plusieurs choses. D'une part, les températures  $T_c$  et  $T_c^{emp}$  augmentent toutes les deux avec  $R/\sigma$ . L'augmentation de  $R/\sigma$  favorise donc la transition prévue par la MCT. La température  $T_0$  augmente aussi avec  $R/\sigma$ , tout en restant très inférieure aux deux autres températures.

Les deux températures  $T_c$  et  $T_c^{emp}$  ne sont pas du même ordre puisque  $T_c/T_c^{emp}$  est de l'ordre de 2 à 3. Ce résultat est cohérent avec ce qui a été obtenu précédemment dans le plan euclidien [109]. La MCT surestime largement la température de crossover dynamique puisqu'à  $T_c$ , le système est encore dans une phase très fluide. Ceci ne doit pas surprendre car c'est un des défauts principaux de la MCT. La MCT sur la sphère n'y échappe donc pas. En revanche, la valeur  $T_c^{emp}$  correspond à une température où la dynamique du système est beaucoup plus lente puisque le temps de relaxation y est de l'ordre de 1000 fois supérieur à sa valeur dans le régime liquide (dans les expériences on observe une augmentation nettement plus importante de  $\tau$  mais nous sommes plus limités dans nos simulations).

Enfin, remarquons que  $T_c/T_c^{emp}$  ne varie pas considérablement en comparaison avec  $T_c$  ou  $T_c^{emp}$  mais décroît tout de même clairement de 2.8 à 2.2 lorsque  $R/\sigma$  croît. Si l'on considère  $T_c^{emp}$  comme une valeur plus représentative du crossover supposé car

obtenue à partir d'un ajustement sur des données de simulation, cela signifie que la surestimation par la MCT de ce crossover diminue avec  $R/\sigma$ .

Dit autrement, cela veut dire également que la MCT ne décrit pas quantitativement l'effet de la courbure : pour la variation de  $R/\sigma$  considérée,  $T_c$  augmente seulement de 15% alors que les températures empiriques  $T_c^{emp}$  et  $T_0$  ajustées sur les données de simulation augmentent respectivement de 56% et de 135%. L'augmentation est donc en réalité (en simulation) beaucoup plus importante que celle prédite par la MCT.

Ces résultats peuvent se comparer à une étude réalisée par Berthier et Tarjus [109]. Ils ont étudié la MCT en géométrie euclidienne à 3 dimensions pour deux systèmes : 1) le mélange bidisperse de Kob-Andersen [11] constitué d'une proportion de 80% d'un premier type de particules  $A$ , et de 20% d'un second type de particules  $B$ , qui interagissent par un potentiel de Lennard-Jones  $v_{\alpha\beta}(r)$  tronqué à  $2.5\sigma_{\alpha\beta}$  (où  $\sigma_{\alpha\beta}$  désigne la distance typique apparaissant dans le potentiel), et 2) le mélange WCA [120], similaire au précédent mais avec une troncature du potentiel à une distance correspondant au minimum de  $v_{\alpha\beta}(r)$  (donc plus faible que pour 1)). Ils ont alors comparé la température  $T_c$  prévue par la MCT à la température  $T_c^{emp}$  obtenue par ajustement sur des données de simulations numériques de dynamique moléculaire, à différentes densités  $\rho$ . A  $\rho = 1.2$  par exemple, ils ont trouvé  $T_c = 0.8971$  et  $T_c^{emp} = 0.435$  (resp.  $T_c = 0.7419$  et  $T_c^{emp} = 0.28$ ) pour le mélange de Kob-Andersen (resp. pour le mélange WCA). La température théorique  $T_c$  augmente donc de 21% seulement alors que  $T_c^{emp}$  augmente de 55%, lorsque l'on passe du WCA au Kob-Andersen. Dans ce cas également la MCT prédit correctement la tendance mais manque totalement l'amplitude quantitative de l'effet.

La figure III.8 représente la différence entre la valeur asymptotique euclidienne  $T_{c,euc}$  et la valeur sphérique  $T_c$ , en fonction de  $\sigma/R$ . Les points sont ajustés par une droite  $T_{c,euc} - T_c \sim \sigma/R$ . On peut le comprendre en vérifiant que la correction d'ordre 1 au terme de mémoire  $K(k, t)$  est en  $\sigma/R$ .

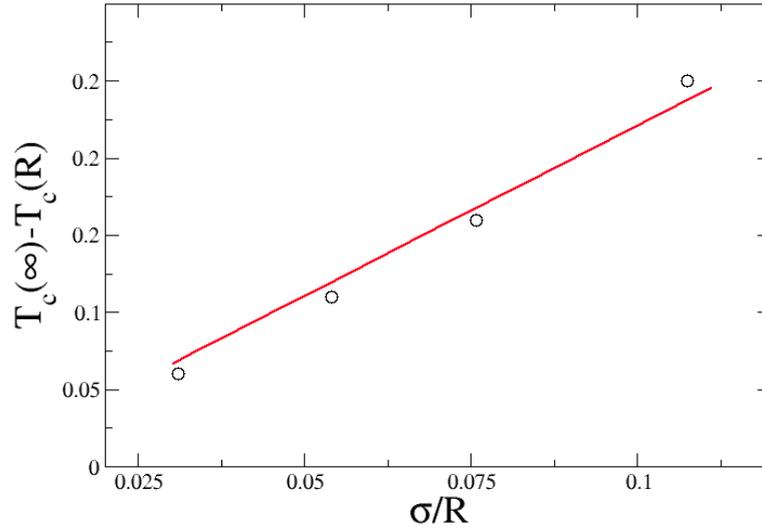


Fig. III.8 : Différence  $T_{c,\text{euc}} - T_c$  en fonction de  $\sigma/R$ . Les points sont ajustés par une droite.

### III.5.6 Discussion sur le type de transition : continue ou non ?

L'algorithme (III.4.4) donne quelle que soit la géométrie une transition en fonction de  $T$  à  $\bar{\rho}$  fixé. En dessous d'une température critique  $T_c$  le facteur de non-ergodicité devient non nul alors qu'il est nul à haute température, ce qui caractérise une transition ergodique/non-ergodique. En dessous de  $T_c$ , la densité microscopique ne se décroît plus au cours du temps puisque  $f(k) \neq 0$ , la dynamique du système est donc bloquée, celui-ci ne relaxe plus.

Il est simple de montrer que dans le cas classique où toutes les particules sont autorisées à se déplacer, la transition ne peut pas être continue. La structure de l'équation vérifiée par  $f(k)$  est du type

$$\frac{f(k)}{1 - f(k)} = A(k) \sum_{k_1, k_2} B(k, k_1, k_2) f(k_1) f(k_2),$$

où  $A(k)$  et  $B(k, k_1, k_2)$  sont des facteurs indépendants de  $f$ .

Si  $f(k)$  présentait une transition continue à  $T_c$  de 0 à une valeur non nulle, on aurait au voisinage de cette transition  $f(k) = 0 + \delta f(k)$ , ce qui conduirait par injection dans l'équation précédente à l'égalité entre un terme d'ordre 1 et un terme d'ordre 2 en  $\delta f(k)$ . Ceci est évidemment impossible et la transition est donc discontinue. Cette discontinuité est bien illustrée numériquement par la figure III.6.

Il est possible d'induire une transition continue dans une variante du couplage de modes classique, en confinant les particules mobiles [96, 115, 121]. Dans ce genre de modèles, une partie des particules sont forcées à rester immobiles, ce qui a pour effet de changer la structure des équations de couplage de modes. De façon schématique,  $f(k) := f$  vérifie alors une équation du type

$$\frac{f}{1-f} = \alpha f + \beta f^2, \quad (\text{III.5.2})$$

où  $\alpha$  (resp.  $\beta$ ) est un coefficient associé à la densité de particules immobiles (resp. mobiles).

Pour  $\alpha = 0$ , on retrouve le couplage de modes classique et la transition est discontinue. Dans le cas général, on cherche des solutions non nulles de (III.5.2) marquant une transition, soit de

$$\beta f^2 + (\alpha - \beta)f + 1 - \alpha = 0.$$

Une simple étude de cette équation du second degré avec la condition  $f > 0$  pour que  $f$  ait un sens physique conduit aux deux cas suivants. Si  $\beta > 1$ , on obtient une transition discontinue pour  $\alpha = \alpha_c(\beta) := 2\sqrt{\beta} - \beta$  (la transition usuelle correspond à  $\beta = 4$ ), de  $f = 0$  à  $f = 1 - 1/\sqrt{\beta}$ . Si  $\beta \leq 1$ , la transition à partir de  $f = 0$  est continue et se produit pour  $\alpha = 1$ . Ceci est résumé sur le diagramme de phase III.9. Ce modèle schématique très simple traduit les résultats de la MCT confinée, voir la section III.2.2.

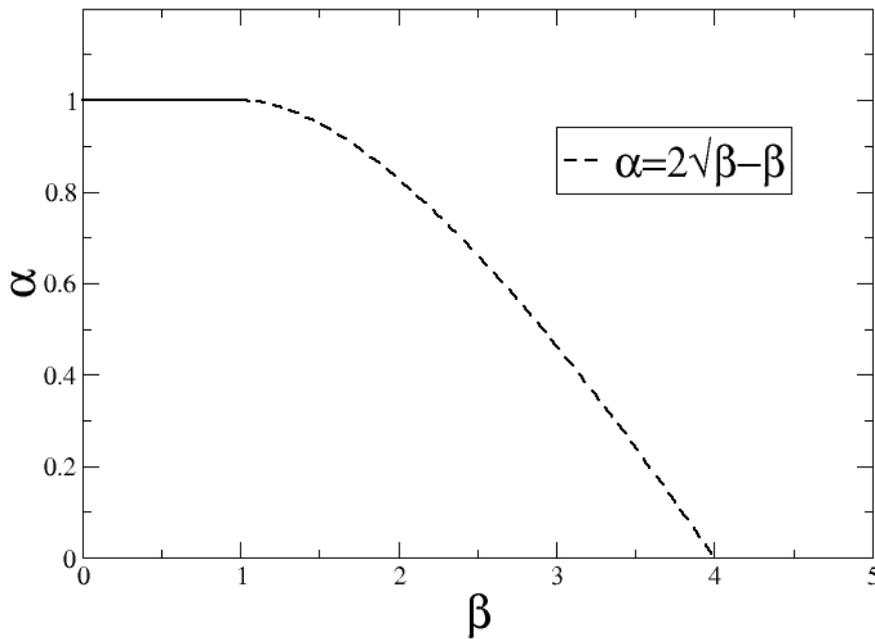


Fig. III.9 : Diagramme de phase du modèle  $F_{12}$  schématique. Le système est liquide sous la ligne de transition et vitreux au-dessus. La ligne en trait plein indique une transition de type A (continue), tandis que la ligne en pointillés correspond à une transition de type B (discontinue, du même type que celle de la MCT classique).

### III.5.7 Comportement de $f(k)$ au voisinage de la transition, modèle schématique

$F_{12}$

La solution de (III.5.2) pour  $\beta \geq 1$  est donnée par :

$$f_{\pm} = \frac{\beta - \alpha \pm \sqrt{(\alpha - \beta)^2 - 4(1 - \alpha)\beta}}{2\beta}.$$

Au voisinage de la ligne de transition définie par  $\alpha = \alpha_c(\beta) = 2\sqrt{\beta} - \beta$ , on écrit  $\alpha = \alpha_c + \epsilon\alpha'_c + O(\epsilon^2)$ , on trouve alors

$$f = \frac{2(\beta - \sqrt{\beta}) + \sqrt{2\alpha'_c(\beta + \sqrt{\beta})}\epsilon}{2\beta} + O(\epsilon),$$

soit  $\delta f = f - f_c = \sqrt{2\alpha'_c(\beta + \sqrt{\beta})}\epsilon + O(\epsilon)$ . Ainsi  $\delta f \sim \sqrt{\epsilon}$ , ce qui est caractéristique d'une transition de type B [122].

De façon plus générale, la MCT permet d'observer un ensemble de singularités  $A_l$ , définies comme suit. Notons  $Q(f) = f - (1 - f)V(f)$  où l'équation vérifiée par  $f$  est  $f/(1 - f) = V(f)$ , et  $V(f)$  est un polynôme en  $f$ . Une transition de type  $A_l$ ,  $l \geq 2$ , est alors définie par [123]

$$\begin{cases} \frac{d^i Q}{df^i} = 0, i = 0, \dots, l - 1 \\ \frac{d^l Q}{df^l} \neq 0. \end{cases}$$

Un développement de Taylor à l'ordre  $l$  près de la surface critique donne alors  $\delta f \sim \epsilon^{1/l}$ . En particulier, une transition de type  $A_2$  correspond à la transition de la MCT schématique classique (que nous avons appelée de type  $B$  précédemment).

## III.6 Conclusion

En étudiant la théorie de couplage de modes sur la sphère, nous avons montré que la dynamique caractérisée par la fonction à 2 points  $f(k, t)$  était très sensible dans cette théorie aux faibles variations de la statique, via la fonction à 2 points  $S(k)$ . Une faible variation de  $S(k)$  engendre en effet un blocage total de la dynamique à une température  $T_c$  pour une densité fixée. Cette propriété est donc comparable à ce qui est observé sur le plan euclidien. La nature de la transition ergodique/non-ergodique est la même sur  $S^2$  que sur le plan euclidien : elle est discontinue et le paramètre de non-ergodicité  $f(k)$  varie en  $\epsilon^{1/2}$  au voisinage de la transition.

La MCT sphérique capture l'effet de courbure puisque la température de transition  $T_c(R)$  augmente avec  $R/\sigma$  et semble tendre vers la valeur euclidienne linéairement en fonction de la courbure  $\sigma/R$ . En revanche, elle ne rend pas compte du changement d'allure de  $f(k, t)$  observé en simulation lorsque la courbure est diminuée, qui pouvait pourtant suggérer un changement du type de transition, comme le prévoit par exemple la MCT en milieu confiné, lorsque la densité de confinement est augmentée.

La comparaison avec nos données de simulations de dynamique moléculaire montre que la description par la MCT n'est pas bonne quantitativement, puisque la température

de brisure d'ergodicité  $T_c$  prévue est supérieure d'un facteur variant entre 2.2 et 2.8 (aux températures étudiées) à la température  $T_c^{emp}$  obtenue en ajustant les données de simulation par la loi (III.5.1), prévue dans le cadre de la MCT, sur un temps augmentant de plusieurs décades. De plus, la température  $T_c$  augmente trop faiblement en comparaison avec  $T_c^{emp}$  et la température  $T_0$  de l'ajustement par une loi VFT (I.1.2). Le préfacteur dans l'ajustement définissant  $T_c^{emp}$  diminue lorsque  $R/\sigma$  augmente, ce pour quoi nous n'avons pas d'explication a priori.

Ce travail a conduit à la publication d'un article en 2015 [124].

# Chapitre IV

## Défauts

### IV.1 Rôle des défauts

Dans ce chapitre, nous revenons sur le concept de défaut topologique que nous avons déjà évoqué dans ce mémoire, et nous allons montrer son importance dans l'étude de notre système à la surface de la sphère. Nous présentons également une application intéressante à la description de systèmes colloïdaux jouant un rôle stabilisant en émulsions. Nous nous appuyons sur une théorie déjà utilisée pour décrire ce genre de systèmes, la théorie élastique continue des défauts.

Rappelons que la courbure de l'espace engendre une frustration géométrique qui se traduit par l'existence de défauts même à température nulle, appelés défauts *topologiques*. Ceci n'est pas le cas pour un système monodisperse dans le plan euclidien où les particules peuvent former un réseau dense parfait. Deux géométries sont alors possibles : le réseau formé est soit hexagonal soit carré.

Nous allons à présent nous intéresser à la description des défauts nécessairement présents à la surface de la sphère. Quelle est leur nature ?

#### IV.1.1 Description des défauts sur la sphère

On distingue deux types de "briques élémentaires" de défauts constituant les structures observées à basse température que nous décrirons plus loin.

- Les disinclinaisons, définies comme des particules dont le nombre de voisins est différent de 6. La charge topologique,  $q = 6 - z$ , où  $z$  est la coordinnence de la particule, mesure l'écart à l'ordre hexatique qui prévaut dans le plan euclidien.
- Les dislocations, qui sont des dipôles composés de deux disinclinaisons voisines et de charges opposées, par exemple 1 (5 voisins) et  $-1$  (7 voisins).

La figure [IV.1](#) représente une particule à 6 voisins, que l'on appelle "hexatique", et deux types de disinclinaisons. Nous distinguons les disinclinaisons des dislocations bien que ces dernières soient elles-mêmes constituées de disinclinaisons pour la raison suivante. Nous savons qu'en l'absence de ces deux types de défauts, le système serait cristallin et présenterait donc un ordre translationnel et un ordre rotationnel à longue portée. La présence de défauts brise l'ordre à longue portée. Plus précisément, les

disinclinaisons brisent l'ordre orientationnel, ce qui est bien illustré sur la figure IV.1 puisqu'une disinclinaison n'a pas de symétrie de rotation; les dislocations quant à elles brisent l'ordre translationnel. Une dislocation peut également être définie par son vecteur de Burgers qui quantifie l'écart à l'ordre cristallin via la construction d'un chemin autour d'un point donné du système [94] (ce chemin étant fermé en l'absence de défauts). Les disinclinaisons et les dislocations jouent d'ailleurs un rôle central dans un scénario décrivant la cristallisation à 2D, appelé le scénario KTHNY. Nous décrivons ce scénario dans la section suivante.

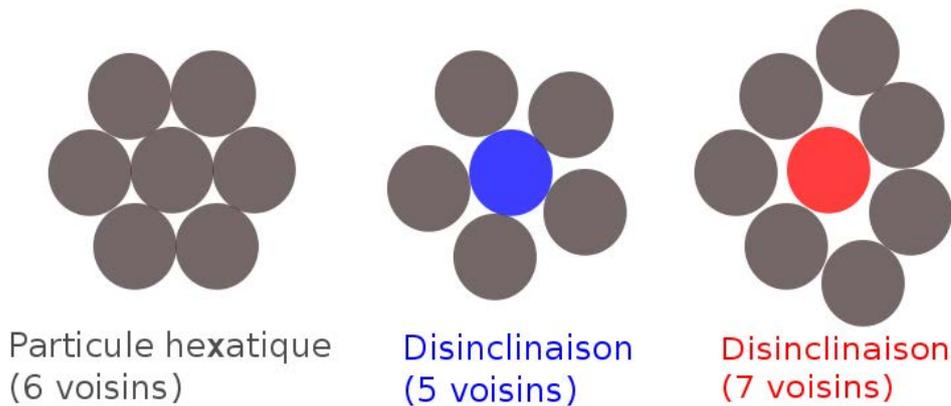


Fig. IV.1 : (Gauche) Particule hexatique; un cristal hexagonal à 2D ne comprend que de telles particules. (Milieu) et (Droite) Disinclinaisons les plus courantes à 2D.

#### IV.1.2 Théorie KTHNY pour décrire la transition liquide/solide à 2D

La théorie Kosterlitz-Thouless-Halperin-Nelson-Young (KTHNY) désigne un scénario pour la cristallisation d'un système à 2D. Celle-ci a dans un premier temps été développée par Kosterlitz, Thouless [125, 126], avant d'être complétée par Nelson, Halperin [127, 128] et Young [129]. Elle décrit la transition liquide/solide en deux étapes par le désappariement des défauts topologiques. Dans ce scénario, il existe trois types de comportements possibles des fonctions de corrélation (statiques)  $C(r)$ . L'ordre est dit à "longue portée" si  $C(r)$  ne décroît pas vers 0 pour  $r$  grand, il est à "quasi-longue portée" si la décroissance est algébrique  $C(r) \sim r^{-\nu}$ , enfin il est "à courte portée" si la décroissance est exponentielle  $C(r) \sim e^{-r/\xi}$ .

Partons d'un système liquide à 2D. Le système ne peut pas former un vrai cristal présentant un ordre à longue portée. Ceci est une conséquence du théorème de Mermin-Wagner, à l'origine démontré pour un modèle de spins d'Heisenberg [130] mais qui est également valable pour un système de particules. La théorie KTHNY est cohérente avec ce théorème puisque l'état final qu'elle prévoit à basse température (ou haute densité) ne présente qu'un ordre translationnel à quasi-longue portée (et non à longue portée).

Dans le scénario KTHNY, lorsque l'on diminue la température (ou l'on augmente la

densité), le système passe d'abord dans une phase intermédiaire où l'ordre orientationnel change de court à quasi-long, tandis que l'ordre translationnel reste court. Cette nouvelle phase est appelée *phase hexatique* puisque l'ordre lié aux positions est toujours inexistant alors qu'un certain ordre orientationnel apparaît. Ensuite une seconde transition se produit, faisant passer le système d'hexatique à "solide", où l'ordre lié aux positions passe de court à quasi-long, et l'ordre orientationnel de quasi-long à long. Le tableau ci-dessous, tiré de la thèse qu'Etienne Bernard a effectuée sous la direction de Werner Krauth [94], résume cette transition avec les ordres associés.

	Liquide	Hexatique	Solide
Position	Court	Court	Quasi-long
Orientation	Court	Quasi-long	Long

Etienne Bernard a montré par un travail de simulation utilisant un algorithme original et efficace qu'un système de sphères dures identiques à 2D subissait cette double transition. Quel est le lien avec les défauts topologiques ? Les deux transitions de ce scénario peuvent se décrire directement à partir de ceux-ci. Dans l'état cristallin à haute densité, des dislocations sont présentes mais appariées deux à deux de sorte que le vecteur de Burgers d'une paire de dislocations est nul : l'ordre rotationnel n'est pas brisé par celles-ci. En diminuant la densité, les dislocations se désappariant, conduisant à une brisure partielle de l'ordre orientationnel et au passage dans la phase hexatique. Si l'on continue de diminuer la densité, les dislocations elles-mêmes finissent par se défaire pour former deux disinclinaisons indépendantes, ce qui rompt totalement l'ordre orientationnel. Pour plus de détails sur cette transition en deux temps, on se reportera à la thèse d'Etienne Bernard [94] et aux articles de Bernard et Krauth [72, 73].

Bernard et Krauth ont cherché à caractériser une transition de phase et non un phénomène dynamique contrairement à nous. Leur objectif était de calculer des fonctions de corrélation statiques, à l'équilibre, sur des distances suffisamment importantes pour justement permettre de distinguer une décroissance exponentielle d'une décroissance algébrique.

Pour ce faire, ils ont développé un algorithme à "chaîne d'événements droite" ("straight event-chain" en anglais). Leur idée était de définir une dynamique plus complexe que la dynamique de Metropolis, et qui ne vérifie pas le bilan détaillé (mais qui soit stationnaire), de sorte à faire converger le système plus rapidement vers l'équilibre. Le principe est de déplacer plusieurs particules simultanément et ainsi d'optimiser le temps de calcul [72, 94] (pour un système de 4096 particules à la densité  $\rho = 0.71$  ils gagnent un facteur de 20 en temps de calcul par comparaison à une méthode de Metropolis). Ils ont grâce à cet algorithme étudié des systèmes dont la taille dépassait le million de particules. Ainsi, les systèmes qu'ils considèrent sont beaucoup plus grands que les nôtres, ce qui permet une très bonne caractérisation de la statique, mais ils ne se sont pas intéressés à des grandeurs dynamiques, qui par exemple jouent un rôle central dans l'étude de la dynamique vitreuse sur la sphère.

Nous allons maintenant présenter la façon de construire les défauts en pratique.

### IV.1.3 Construction pratique des défauts

Une méthode pour construire les défauts définis précédemment pour un ensemble de positions a priori quelconques, est d'effectuer une triangulation de cet ensemble. Supposons pour simplifier que les particules sont dans le plan. Si  $E$  désigne l'ensemble de ces positions et  $\mathcal{C}(E)$  son enveloppe convexe, une triangulation de  $E$  consiste à recouvrir  $\mathcal{C}(E)$  par un ensemble de triangles. Une triangulation de  $E$  est un recouvrement du plan par des triangles dont les sommets correspondent aux éléments de  $E$ . Il existe divers types de triangulation mais nous nous restreignons au cas le plus connu de la *triangulation de Delaunay*, dont le graphe dual est appelé *tessellation de Voronoi*.

### IV.1.4 Triangulation de Delaunay et tessellation de Voronoi

Une triangulation de Delaunay de  $E$  se définit à partir de la condition suivante : aucun point de  $E$  ne doit se trouver à l'intérieur du cercle circonscrit à un triangle de la triangulation.

L'existence d'une triangulation de Delaunay quel que soit  $E$  peut être démontrée, et celle-ci est unique. Une fois la triangulation construite, le nombre de voisins d'une position correspondra au nombre d'arêtes des triangles partant de cette position.

La tessellation (ou le diagramme) de Voronoi associée correspond au graphe dual du graphe de la triangulation de Delaunay. Ces constructions sont duales et on passe facilement de l'une à l'autre. Les sommets (resp. les arêtes) de la tessellation de Voronoi correspondent aux centres des cercles circonscrits aux triangles de la triangulation de Delaunay (resp. aux médiatrices des arêtes de ces triangles). On peut définir directement une tessellation de Voronoi des positions de  $E$  comme suit. Il s'agit d'une partition du plan en sous régions (appelées cellules de Voronoi) associées à chaque point  $s$  de  $E$ . La cellule associée à  $s$  est l'ensemble des points du plan plus proche de  $s$  que de tout autre point de  $E$ . Notons que la tessellation de Voronoi n'est pas une triangulation : les cellules qui la constituent sont des polygones, à l'exception des cellules les plus externes associées aux points appartenant à la surface de l'enveloppe convexe  $\mathcal{C}(E)$  qui s'étendent à l'infini. La figure IV.2 présente un exemple de triangulation de Delaunay ainsi que le diagramme de Voronoi associé.

Il existe divers algorithmes permettant de calculer la triangulation de Delaunay d'un ensemble de points dans le plan. Par une méthode de type "diviser pour régner", on peut obtenir un algorithme de complexité en  $O(N \log N)$ ,  $N$  étant le nombre de points de  $E$  [131]. Le principe est le suivant. On commence par classer les positions  $e_i = (x_i, y_i)$  par ordre croissant suivant la relation d'ordre  $e_i < e_j$  si et seulement si  $x_i < x_j$  ou  $x_i = x_j$  et  $y_i < y_j$ . On divise ensuite l'ensemble  $E$  en la partition  $E = E_L \cup E_R$ , où  $E_L = \{e_1, \dots, e_{\lfloor N/2 \rfloor}\}$  et  $E_R = \{e_{\lfloor N/2 \rfloor + 1}, \dots, e_N\}$ . Ensuite on effectue la triangulation de Delaunay de ces deux sous-ensembles strictement plus petits que  $E$ ,  $DT(E_L)$  et  $DT(E_R)$ . Un problème se pose pour réunir ces deux triangulations afin d'obtenir la triangulation globale  $DT(E)$ . On le résout en réunissant les enveloppes convexes  $CH(E_L)$  et  $CH(E_R)$  des deux sous-ensembles suivant une procédure non triviale [131]. Nous n'entrons pas dans plus de détails ici.

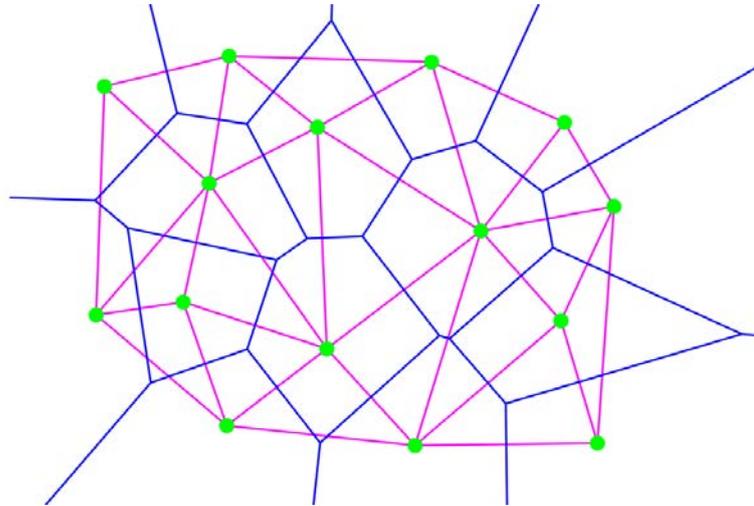


Fig. IV.2 : Triangulation de Delaunay d'un ensemble de points (en vert). Les arêtes des triangles sont représentées en rose et le diagramme de Voronoi associé à la triangulation est en bleu.

#### IV.1.5 Triangulation de Delaunay en géométrie courbe

En géométrie courbe, le concept de triangulation reste toujours valable, les arêtes étant remplacées par des géodésiques. En particulier, des algorithmes ont été développés pour effectuer des triangulations de Delaunay en géométrie sphérique. De telles triangulations présentent des applications dans des domaines aussi variés que la géologie, la biologie moléculaire ou la modélisation d'émulsions de Pickering (dont nous parlons plus loin). Une première méthode pour obtenir une telle triangulation est de construire l'enveloppe convexe à 3 dimensions des points, à partir de laquelle on remonte à la triangulation. Une autre méthode consiste à directement construire la triangulation en géométrie courbe en adaptant des algorithmes prévus pour le plan. Divers algorithmes s'appliquant à des ensembles de points se trouvant "près" d'une sphère ont été développés [132], le fait d'introduire une marge sur les positions des points permettant de tenir compte des erreurs numériques faites sur ces positions en pratique.

La réalisation de triangulations de Delaunay dans nos simulations a posé quelques problèmes pratiques. Nous avons dans un premier temps pensé utiliser la bibliothèque CGAL écrite en langage C++ et a priori adaptée pour notre code que nous avons écrit en C. Cependant, les fonctions classiques de triangulation ne fonctionnent qu'en géométrie euclidienne, et nous n'avons pas trouvé de version libre fonctionnant en géométrie courbe. Nous avons finalement préféré utiliser la bibliothèque STRIPACK, écrite en FORTRAN90, et servant exclusivement à réaliser des triangulations de Delaunay sur la sphère. Pour ce faire, nous avons donc dû réaliser une interface Fortran/C.

#### IV.1.6 Contrainte topologique et conséquences sur le nombre de défauts

A température finie, les fluctuations thermiques créent et détruisent des défauts sur des temps courts, de l'ordre du temps de réarrangement local, ainsi les particules qui

se réarrangent ont un nombre de voisins qui fluctue au cours du temps. Dans le régime liquide, l'énergie cinétique est comparable à l'énergie potentielle et l'ordre local est fortement perturbé par les déplacements qui se produisent sur un temps de l'ordre de  $\tau_0$ . La fraction de dislocations est également importante en raison de la présence d'un grand nombre de disinclinaisons qui se couplent et se découplent sur la même échelle de temps.

Lorsque le système devient "surfondu", le nombre moyen de disinclinaisons et de dislocations diminue fortement, ce qui se comprend aisément. L'ordre local préféré, qui correspond à des particules avec 6 voisins (qu'on appelle "hexatiques" par abus de langage même si l'on ne fait pas référence à la phase hexatique du scénario KTHNY), commence à prendre le dessus sur les fluctuations thermiques qui le perturbent, et puisque la dynamique devient beaucoup plus lente, les défauts prennent plus de temps à se former et se défont rapidement pour retourner à l'ordre hexatique. Dans le plan euclidien, le nombre de défauts atteint idéalement 0 dans la limite  $T \rightarrow 0$  en l'absence de frustration, mais la topologie de la sphère, et même de toute surface courbe, empêche cela. Considérons une surface de courbure quelconque à 2D sur laquelle on place un ensemble de particules dont on triangule les positions (le type de triangulation étant quelconque). Le théorème d'Euler relie le nombre de noeuds  $V$ , d'arêtes  $E$  et de faces  $F$  [62]

$$V - E + F = \chi, \quad (\text{IV.1.1})$$

où  $\chi$  désigne la *caractéristique d'Euler* de la variété, qui dans le cas d'une surface fermée et orientable, peut se mettre sous la forme  $\chi = 2(1 - g)$ , avec  $g$  un entier positif appelé le *genre* de la variété, que l'on peut interpréter comme le nombre de "trous" qu'elle possède. Ainsi, la sphère est de genre nul.

On peut d'autre part relier  $E$  et  $F$  par la relation

$$3F = 2E = \sum_k kV_k, \quad (\text{IV.1.2})$$

où  $V_k$  désigne le nombre de noeuds ayant  $k$  voisins.

Sur la sphère, on déduit alors des relations (IV.1.1) et (IV.1.2) la contrainte d'Euler sphérique [133]

$$\sum_{i=1}^N q_i = 12. \quad (\text{IV.1.3})$$

Cette relation est valable à toute température et signifie que la charge des défauts ayant moins de 6 voisins est supérieure de 12 à la charge des défauts ayant plus de 6 voisins. En supposant que les seuls défauts présents sont de type 5 et 7 (ce qui est une hypothèse réaliste tant que le système n'est pas fortement liquide, comme nous le verrons dans la section IV.4.3), il y a nécessairement exactement 12 défauts avec moins de 6 voisins en excès par rapport au nombre de défauts avec plus de 6 voisins. A  $T = 0$  on pourrait s'attendre au cas particulier où il n'y aurait que 12 défauts de type 5 et aucun autre défaut. Ce n'est pourtant pas ce qui est généralement observé, que ce soit expérimentalement dans des émulsions stabilisées par des particules colloïdales ou dans diverses simulations, qui montrent plutôt une tendance des défauts à se regrouper en

structures complexes avec un grand nombre de disinclinations 5 et 7. C'est également ce que nous observons dans nos simulations. Nous décrivons ce phénomène plus en détails dans les sections suivantes et rappelons que l'existence de ces structures est prévue par une théorie élastique continue des défauts à température nulle.

Mentionnons que dans le plan hyperbolique, de courbure négative, la relation d'Euler est inversée :  $\sum_{i=1}^N q_i = -12$ . Les défauts en excès sont les disinclinations 7 et non plus le 5, ce que Sausset a vérifié en simulation [75].

## IV.2 Colloïdes aux interfaces

Les *cristaux colloïdaux*, systèmes constitués de particules colloïdales développant un ordre statique rappelant l'ordre cristallin, présentent une phénoménologie riche. De nombreuses études des cristaux colloïdaux ont été réalisées depuis une quinzaine d'années. L'un des principaux types de systèmes expérimentaux où l'on observe des cristaux colloïdaux sont les émulsions dites de *Pickering* (du nom du chimiste britannique qui les a le premier décrites en 1907). Rappelons qu'une émulsion est un système constitué de deux phases liquides immiscibles, l'une continue et l'autre discontinue. Le problème principal posé lorsque l'on étudie une émulsion est de maintenir la stabilité de ces deux phases. L'une des méthodes utilisées pour stabiliser ces phases est d'ajouter des particules colloïdales qui seront adsorbées aux interfaces entre ces phases afin de limiter la possibilité de coalescence, par exemple de deux gouttes appartenant à la phase discontinue ; le système obtenu constitue une émulsion de Pickering. La barrière d'énergie à franchir pour arracher une particule de rayon  $r$  à l'interface est alors de l'ordre de [134]

$$\Delta E = \pi r^2 \gamma (1 \pm \cos \theta)^2,$$

où  $\gamma$  désigne la tension de surface entre les deux phases et  $\theta$  l'angle de contact. Cette barrière reste toujours supérieure à l'énergie thermique  $k_B T$  pour des particules dont la taille est supérieure à la dizaine de nanomètres, ce qui rend l'adsorption irréversible.

Divers facteurs régissent la stabilité de ces émulsions de Pickering face à la coalescence, parmi lesquels la taille des particules adsorbées [135], leur forme [136], leur caractère hydrophobe (pour des mélanges huile/eau) [137]. Bien que les émulsions de Pickering aient été étudiées depuis plusieurs décennies, ce n'est que plus récemment qu'on s'est intéressé à l'agencement des particules à l'interface indépendamment des propriétés du système global. De nombreuses études expérimentales se sont intéressées à cette question, notamment celles du groupe de Chaikin [79, 118] et de celui de Bausch [77, 78, 117]. Elles montrent que les particules se répartissent de façon régulière pour former une structure de type cristalline sur des interfaces de géométries différentes. La géométrie la plus étudiée est la géométrie sphérique, ce qui est l'une des raisons pour lesquelles c'est celle que nous avons choisie. C'est la géométrie naturelle pour un système dont l'une des phases est dispersée en gouttelettes à l'intérieur de l'autre phase, par exemple dans un mélange eau/toluène [77], huile/glycérol [79], eau/huile [117], (dans chacun de ces trois cas, la première phase indiquée forme des gouttes dans la seconde). Les particules utilisées pour la stabilisation varient en fonction des expériences mais sont sphériques et identiques, ce qui présente l'intérêt que la frustration est exclusivement engendrée par

la courbure de l'interface et non par les particules. La figure IV.3 présente des photos d'interfaces dans des émulsions de Pickering, ainsi que la triangulation des positions des particules stabilisant l'interface. La photo de gauche, tirée d'un article de Lipowsky et collaborateurs [117], est celle d'une goutte d'eau dans un bain d'huile stabilisée par des microparticules de polystyrène. L'image de droite est tirée d'un article de Chaikin et collaborateurs [79] et montre des interfaces de géométries différentes dans une solution huile/glycérol stabilisée par des particules de poly(méthyl méthacrylate) (PMMA).

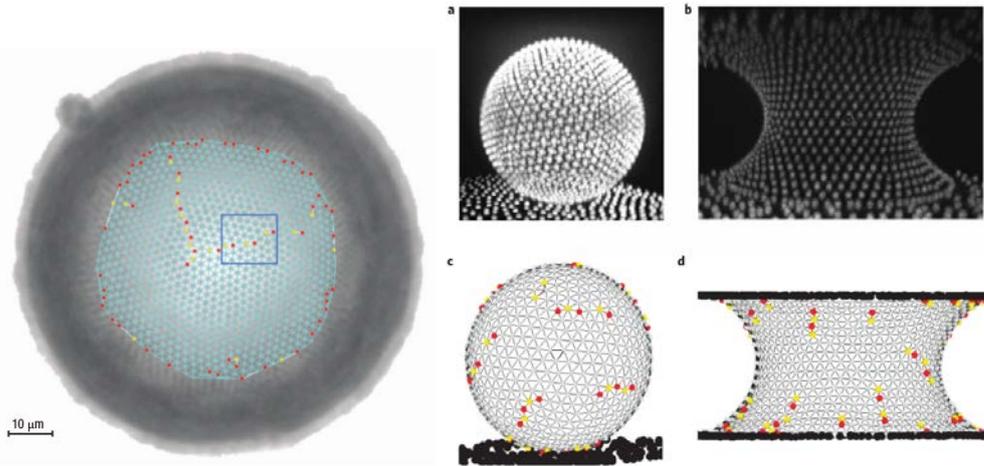


Fig. IV.3 : (Gauche) Photo d'une goutte d'eau dans une solution d'huile, stabilisée par adsorption de microsphères de polystyrène. Les positions sont triangulées, les défauts 5 (resp. 7) sont en rouge (resp. en jaune). (Droite) Photos de systèmes similaires à une interface huile/glycérol stabilisée par des particules de PMMA. Sur la photo a, l'interface est sphérique tandis qu'elle est de courbure négative sur la photo b. Les photos c et d montrent les triangulations associées.

Citons quelques études numériques pouvant décrire des structures de défauts. Nous avons déjà mentionné plusieurs fois celles de Sausset sur le plan hyperbolique [8, 75, 76]. Somer et collaborateurs ont étudié les structures de défauts dans un système de Lennard-Jones dans le plan euclidien [138, 139]. Ils ont observé l'apparition de chaînes de dislocations en partant de configurations avec des disinclinaisons isolées. Ils ont notamment étudié les corrélations statiques entre défauts par une fonction de distribution de paires  $g_q(r)$  ne tenant compte que de ceux-ci, et ont argumenté en faveur d'un passage d'une décroissance exponentielle à une décroissance algébrique aux longues distances lorsque  $T$  est diminué. Cependant, leurs résultats ont été obtenus pour 36000 particules et le  $g_q(r)$  associé ne dépasse pas  $r \approx 60$  contrairement au  $g(r)$  dans les travaux (plus récents) de Bernard et Krauth, et présentent un bruit important, il n'est donc pas évident de vérifier quel est le bon comportement. La figure IV.4 présente les configurations initiale et finale dans une simulation pour 4096 particules; elle est tirée de [139]. Initialement, Somer et collaborateurs imposent la présence de 4 disinclinaisons, 2 de type 5 et 2 de type 7, dans un bain hexatique (image de gauche). Cette configuration relaxe vers une nouvelle configuration dont la structure est plus complexe puisqu'elle présente des chaînes de défauts 5-7 qui rappellent celles

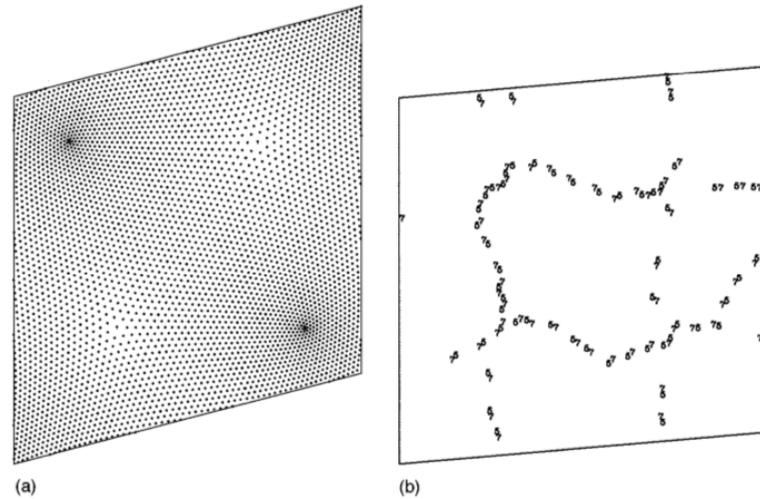


Fig. IV.4 : Chaînes de défauts 5–7 obtenues par des simulations à 2D pour un système de Lennard-Jones monodisperse. La configuration initiale (a) présente 2 disclinaisons de type 5 et 2 de type 7. La configuration finale présente de longues chaînes de dislocations 5 – 7.

observées dans les expériences. Ceci illustre le fait que la présence de défauts ponctuels est défavorable énergétiquement en comparaison avec l’existence de ces chaînes. Notons cependant que ces chaînes tendent à former une boucle fermée, contrairement à ce qu’on observe en géométrie courbe. Dans la section IV.3, nous justifierons cette observation grâce à la théorie continue élastique des défauts de Bowick et collaborateurs.

### IV.2.1 Analogie avec les systèmes de nanoparticules

L’étude des systèmes de nanoparticules en interaction est un domaine à part entière a priori éloigné de celle des liquides surfondus ou des émulsions de Pickering. Cependant, certains liens intéressants peuvent être soulignés entre ces domaines.

Jack Douglas et collaborateurs ont montré une tendance à l’apparition d’un coeur homogène peu mobile dont la surface présente des déplacements collectifs [29, 140, 141]. Dans ces travaux, les auteurs ne se sont pas intéressés aux défauts topologiques, qui seraient d’ailleurs plus difficiles à définir que dans notre cas puisque la surface du système n’est jamais parfaitement sphérique. Nous montrerons pourtant que les régions de défauts observées correspondent aussi à celles où la dynamique est la plus rapide, ce qui permet une analogie directe avec la dynamique des systèmes de nanoparticules.

D’autre part, la dynamique des systèmes de nanoparticules présente une analogie avec celle d’un liquide surfondu, puisque la fonction de diffusion intermédiaire incohérente  $F_s(q, t)$  décroît en exponentielle étirée à basse température et le temps de relaxation défini via cette fonction augmente fortement. Cependant, la cristallisation dans ce type de système n’est pas a priori évitée ; les études sont donc réalisées à une température supérieure à la température de cristallisation  $T^*$ .

L’image de gauche de la figure IV.5 présente une configuration typique dans un

système de nanoparticules de nickel à l'équilibre. On constate tout d'abord que le système adopte une forme ressemblant à une sphère (ce qui paraît intuitif en présence d'interactions isotropes). Les particules les moins mobiles sont représentées en gris, tandis que les plus mobiles sont en couleurs. Les différentes couleurs ainsi que les traits noirs indiquent des ensembles de particules se déplaçant collectivement, et les flèches indiquent le sens de déplacement. L'image de droite présente la fonction  $F_s(q, t)$  pour la "surface" de ce système, à plusieurs températures supérieures à  $T^*$ . Son comportement est analogue à celui de liquides surfondus. Ces deux images sont tirées de [29].

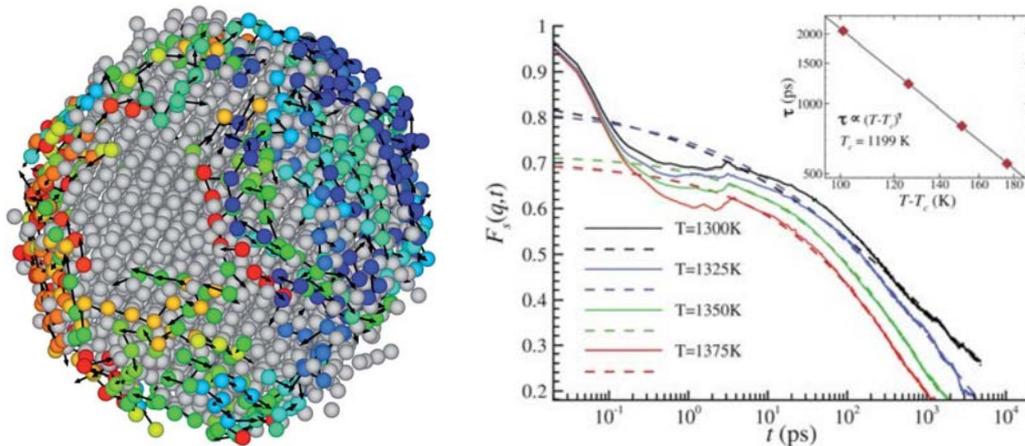


Fig. IV.5 : (Gauche) Système 3D de nanoparticules de nickel à l'équilibre. Les particules "rapides" sont indiquées en couleurs. Elles forment des structures qui rappellent les chaînes de défauts observées aux interfaces dans les émulsions de Pickering. (Droite) Fonction de diffusion intermédiaire incohérente  $F_s(q, t)$  pour la surface du système de nanoparticules. La relaxation au voisinage de la température de cristallisation est en exponentielle étirée aux temps longs. En petit, le temps de relaxation est représenté en fonction de  $T - T_c$ , où  $T_c$  est une température ajustable.

Dans la section suivante, nous allons présenter une "théorie élastique continue des défauts" permettant de bien décrire la répartition statique des défauts que nous avons observée.

### IV.3 Théorie élastique continue des défauts

La théorie élastique continue des défauts dont nous allons présenter certains résultats permet de décrire la physique des défauts dans des systèmes de particules évoluant sur une surface de dimension 2. Celle-ci a à l'origine été développée par Bowick, Nelson et Travesset [133]. Le principe est de construire une énergie libre à partir de degrés de liberté associés aux défauts, qui sont vus comme un continuum et non comme des particules ponctuelles. Cette théorie ne rend pas compte des fluctuations thermiques, elle est valable à température nulle. Nous allons la présenter dans le cas sphérique, mais ces résultats se généralisent en courbure quelconque.

Définissons d'abord la densité de défauts

$$Q(\mathbf{r}) = \frac{\pi}{3\sqrt{g(\mathbf{r})}} \sum_{i=1}^{12} q_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) + \frac{1}{g(\mathbf{r})} \sum_{j=1}^{N_d} b_\alpha^j \epsilon_{\alpha\beta} \partial_\beta^j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j),$$

où  $g(\mathbf{r} = (\theta, \phi)) = (R^2 \sin(\theta))^2$  est le déterminant du tenseur métrique,  $N_d$  le nombre de dislocations (inconnu a priori),  $(\epsilon_{\alpha,\beta})$  le tenseur antisymétrique de Levi-Civita ( $\epsilon_{\theta,\phi} = -\epsilon_{\phi,\theta} = 1$ ), et  $\mathbf{b}$  le vecteur de Burgers angulaire perpendiculaire à la dislocation  $j$ . Attention à ne pas confondre le tenseur métrique  $g(\mathbf{r})$  avec la fonction de distribution de paires; nous avons choisi cette notation car c'est la notation standard et nous ne calculons pas de fonction de distribution de paires dans la suite. Ainsi le premier terme représente la densité de disinclinaisons et le second la densité de dislocations. L'énergie élastique des défauts est donnée par [142]

$$E = \frac{Y}{2} \int \int d^2\mathbf{r} d^2\mathbf{r}' \sqrt{g(\mathbf{r})} \sqrt{g(\mathbf{r}')} [K(\mathbf{r}) - Q(\mathbf{r})] \frac{1}{\Delta^2} \Big|_{\mathbf{r},\mathbf{r}'} [K(\mathbf{r}') - Q(\mathbf{r}')] + N E_c, \quad (\text{IV.3.1})$$

où  $K(\mathbf{r}) = 1/R^2$  est la courbure à  $\mathbf{r}$ ,  $Y$  est le module de Young à 2D,  $E_c$  est l'énergie de "noyau" d'une disinclinaison qui rend compte de l'interaction avec le réseau de particules hexatiques mais pas avec les autres défauts, et  $\frac{1}{\Delta^2}$  est l'inverse du carré du Laplacien.

En remplaçant  $Q(\mathbf{r})$  dans l'expression (IV.3.1) et en utilisant le développement de  $\frac{1}{\Delta^2}$  en harmoniques sphériques [133], on obtient deux termes : l'un représentant l'interaction entre disinclinaisons et dislocations  $E_{Dd}$  et un second représentant l'interaction entre dislocations  $E_{dd}$ , donnés par

$$\begin{cases} E_{Dd} = \frac{Y R^2}{12} \sum_{i=1}^{12} \sum_{j=1}^{N_D} q_i b_\alpha^j \epsilon_{\alpha,\beta} \partial_\beta^j \chi(\beta_{i,j}), \\ E_{dd} = \frac{Y R^2}{4\pi} \sum_{i=1}^{12} \sum_{j=i+1}^{N_D} [b_\alpha^i \epsilon_{\alpha,\beta} \partial_\beta^i] [b_\gamma^j \epsilon_{\gamma,\delta} \partial_\delta^j] \chi(\beta_{i,j}), \end{cases}$$

où  $\beta_{i,j}$  est la distance angulaire entre  $i$  et  $j$ , et

$$\chi(\beta) = 1 + \int_0^{(1-\cos(\beta))/2} dx \frac{\log(x)}{1-x}.$$

Ces énergies sont calculées explicitement en supposant que les composantes  $b_\theta^i$ ,  $b_\phi^i$  du vecteur de Burgers sont environ égales à l'espacement adimensionné du réseau,  $\sigma/R$ . Un type de configuration observée numériquement [133] et dans les expériences décrites précédemment est constituée de 12 chaînes de défauts espacées les unes des autres par des régions hexatiques, chaque chaîne étant composée d'une alternance de défauts 5 et 7 avec un défaut 5 additionnel (la structure est schématiquement de la forme 5 - 7 - 5 - ... - 7 - 5).

Si l'on suppose que tous les défauts d'une chaîne se trouvent le long d'un méridien  $\phi = \text{constant}$ , les expressions des énergies se simplifient. Cette hypothèse n'est pas triviale et l'on observe souvent des structures fortement non-linéaires et qui se déforment rapidement au cours du temps. Sous cette hypothèse, on a  $b_\alpha^i \epsilon_{\alpha,\beta} \partial_\beta^i \approx \frac{\sigma}{R} (\partial_\phi^i - \partial_\theta^i)$ , puis

$$\begin{cases} E_{Dd} = \sum_{i=1}^{12} \sum_{j=1}^{N_D} \epsilon_{Dd}(\beta_{ij}), \\ E_{dd} = \sum_{i=1}^{N_D} \sum_{j=i+1}^{N_D} \epsilon_{dd}(\beta_{ij}), \end{cases}$$

où

$$\begin{cases} \epsilon_{Dd}(r) = -\frac{Y\sigma R}{12} q_i \left[ \frac{\sin(r/R) \log\left(\frac{1-\cos(r/R)}{2}\right)}{1 + \cos(r/R)} \right], \\ \epsilon_{dd}(r) = -\frac{Y\sigma^2}{4\pi} \left[ \log\left(\frac{1-\cos(r/R)}{2}\right) + 1 \right]. \end{cases} \quad (\text{IV.3.2})$$

Ainsi, le potentiel dislocation/dislocation  $\epsilon_{dd}$  est toujours répulsif, tandis que le potentiel disinclinaison/dislocation  $\epsilon_{Dd}$  est attractif à courte distance et répulsif à longue distance. La distance critique  $r_c$  pour laquelle  $\epsilon_{Dd}$  devient répulsif est de l'ordre de  $R$  :  $r_c = 0.94R \approx R$ .

Ce modèle permet de rendre compte de l'observation surprenante a priori que les structures de défauts sont favorisées par rapport à la présence de disinclinaisons isolées à basse température. La formation de structures complexes résulte en effet de la compétition entre les potentiels  $\epsilon_{Dd}$  et  $\epsilon_{dd}$  dont les effets s'opposent à courte distance. Cela n'impose pas pour autant que les défauts s'agencent en chaînes linéaires (où chaque défaut a deux défauts voisins excepté ceux aux extrémités qui en ont un), et il est théoriquement possible d'observer des structures plus complexes, en étoile par exemple [133].

Il est à noter que le premier facteur dans l'expression de  $\epsilon_{Dd}$  croît linéairement avec la taille  $R$  du système alors que le facteur dans l'expression de  $\epsilon_{dd}$  est constant. Autrement dit, la force attractive entre disinclinaisons et dislocations croît avec  $R/\sigma$  contrairement à la force de répulsion entre dislocations qui reste de même ordre. Cette remarque implique que l'augmentation de  $R/\sigma$  favorise la stabilité de structures de dislocations. La figure IV.6 montre les variations des deux énergies d'interaction en fonction de  $r/R$  pour différentes courbures, correspondant à des nombres de particules allant de  $N = 300$  à 12000, à la densité  $\tilde{\rho} = 0.92$ .

On s'attend donc à observer des chaînes plus longues lorsque  $R/\sigma$  augmente, et c'est effectivement le cas à la fois expérimentalement et numériquement. Nos simulations montrent également la forte dépendance de la taille des chaînes vis-à-vis de  $R/\sigma$ .

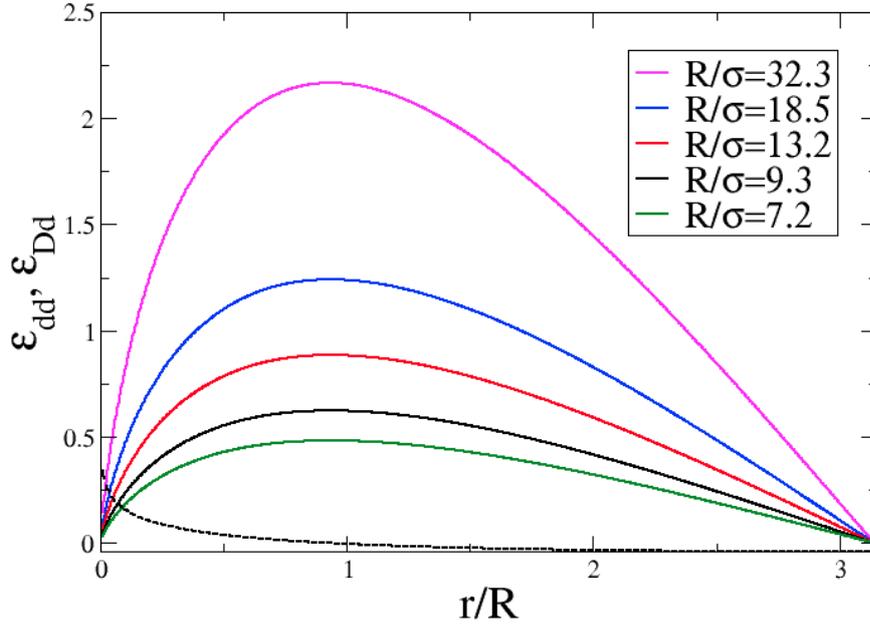


Fig. IV.6 : Energies d'interaction entre défauts  $\epsilon_{Dd}$  et  $\epsilon_{dd}$  en fonction de la distance adimensionnée  $r/R$ .  $\epsilon_{dd}$  est une fonction décroissance de  $r/R$  (ligne en pointillés).  $\epsilon_{Dd}$  est tracé pour différentes courbures, de bas en haut :  $R/\sigma = 7.2, 9.3, 13.2, 18.5,$  et  $32.3$ .  $\epsilon_{Dd}$  présente un maximum qui croît avec  $R/\sigma$ , rendant les chaînes de défauts plus stables.

## IV.4 Propriétés statiques des défauts sur la sphère $S^2$

### IV.4.1 Structures de défauts sur $S^2$

Nous nous sommes intéressés à la répartition des défauts à la surface de la sphère, en particulier à basse température, et à l'influence du rayon de courbure adimensionné  $R/\sigma$ . Nous présentons ici des exemples de configurations d'équilibre à la densité réduite  $\tilde{\rho} = 0.92$ , aux températures  $T = 2$  (régime liquide),  $1$  (légèrement "surfondu") et  $0.7$  (fortement "surfondu"), et pour les trois rayons  $R/\sigma = 9.3, 18.5$  et  $32.3$ . Elles sont représentées grâce à une projection stéréographique ; on ne voit donc que l'une des moitiés de la sphère à la fois. Les particules hexatiques sont coloriées en gris, les défauts 5 (resp. 7) sont en bleu (resp. en rouge). A haute température et quelle que soit la courbure, la fraction de défauts est importante et ceux-ci ont une distribution presque uniforme. Ceux-ci sont essentiellement produits par des effets thermiques ; les fluctuations thermiques engendrent des vibrations importantes localement, ce qui limite la possibilité de l'établissement d'un ordre hexatique. La topologie joue un rôle négligeable. Lorsque l'on diminue  $T$ , le nombre de défauts diminue fortement en raison de la diminution des effets thermiques.

À  $T = 1$ , on observe d'une part un nombre de défauts beaucoup plus faible qu'à  $T = 2$ , et d'autre part que ces derniers tendent à se regrouper tandis que les particules hexatiques forment de grandes régions sans aucun défaut. Ceci est particulièrement

visible à  $R/\sigma = 18.5$  et  $32.3$ . On n'observe presque aucune disinclinaison isolée, elles sont toutes appariées en dislocations. Précisons que l'expression "disinglinaison isolée" désigne ici une disinclinaison n'ayant aucun plus proche voisin qui soit lui-même une disinclinaison, nous ne faisons pas référence aux interactions avec l'environnement. En effet les interactions entre défauts ne sont pas purement locales comme nous l'avons vu dans la section [IV.3](#). Les effets thermiques étant beaucoup plus faibles qu'à  $T = 2$ , les effets liés à la topologie (qui eux ne varient pas avec  $T$ ) ne sont plus négligeables. Il reste cependant des petits groupes de quelques dislocations appariées et des dislocations isolées.

A  $T = 0.7$ , le liquide est fortement "surfondu" puisque le temps de relaxation a augmenté d'un facteur de l'ordre de 1000 par rapport au régime liquide, comme le montre le diagramme d'Arrhenius [II.6](#) (que nous reproduisons dans la section suivante). Il y a encore moins de défauts qu'à  $T = 1$ , bien que le nombre de défauts ait beaucoup moins diminué qu'entre  $T = 2$  et  $T = 1$ . Il reste quelques défauts isolés mais la majorité est regroupée en structures dont la taille augmente avec  $R/\sigma$ .

Quelle est la nature de ces structures? Elles s'apparentent aux chaînes linéaires observées expérimentalement et prévues par la théorie continue élastique des défauts, mais sont un peu plus complexes. Elles ne sont pas parfaitement linéaires et on observe des structures non-linéaires comme par exemple une structure triangulaire constituée de 3 disinclinaisons de type 5, à gauche sur la configuration à  $R/\sigma = 9.3$ , ou des structures circulaires constituées de plusieurs dislocations, en bas sur la configuration à  $R/\sigma = 32.3$ . Nous ne nous en étonnons pas pour deux raisons. D'abord, les effets thermiques ne sont pas totalement éliminés, alors que ceux-ci sont très faibles dans les émulsions de Pickering et que la théorie des défauts décrite précédemment est valable à  $T = 0$ , température que nous ne pouvons évidemment pas atteindre à l'équilibre. D'autre part, la théorie élastique continue des défauts n'exclut pas l'existence d'autres structures, comme des structures en étoile [[133](#)].

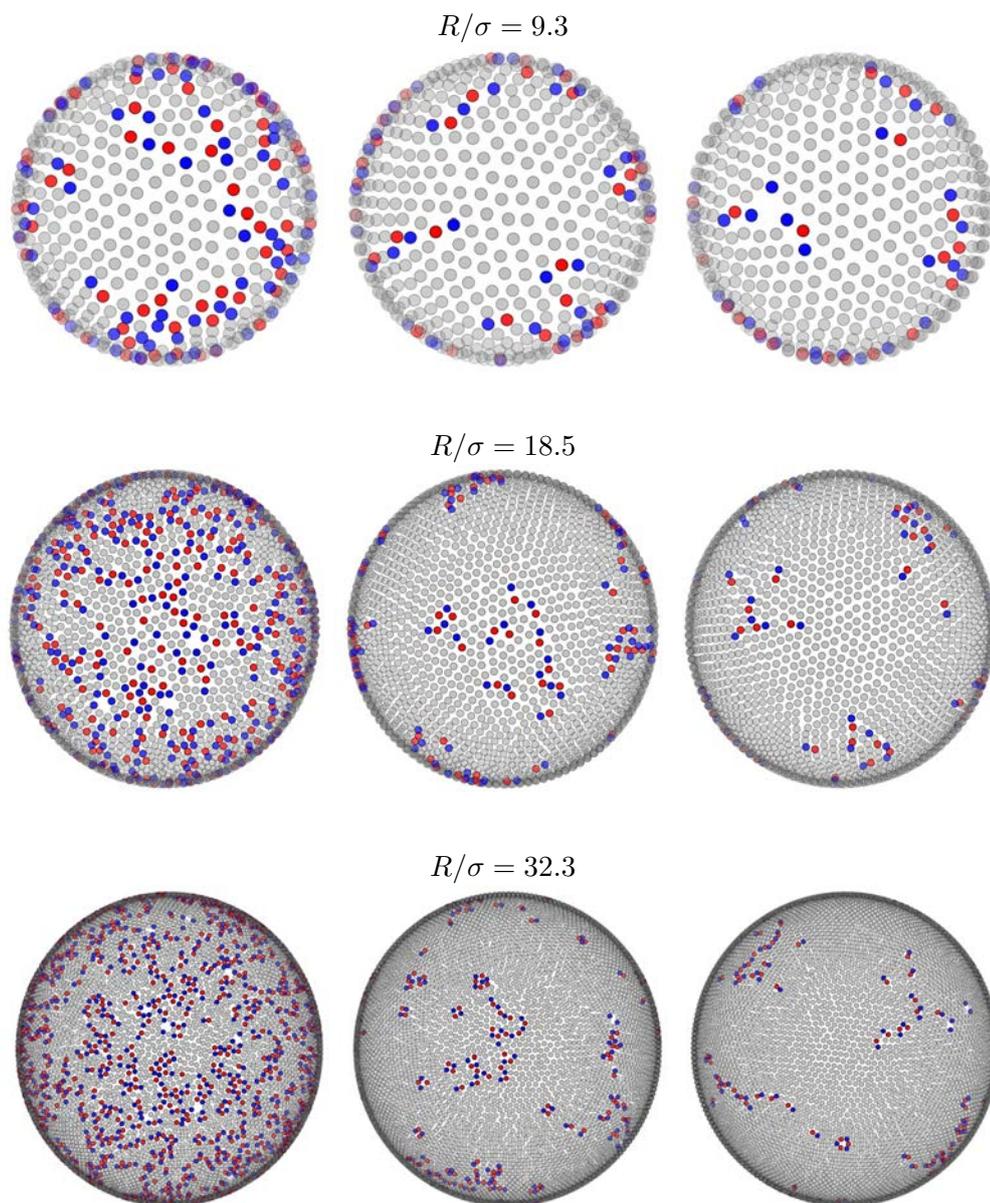


Fig. IV.7 : Configurations d'équilibre du système pour la densité  $\tilde{\rho} = 0.92$ , les rayons de courbure  $R/\sigma = 9.3, 18.5$  et  $32.3$ , de haut en bas, et les températures  $T = 2, 1$  et  $0.7$ , de gauche à droite. A haute température, les défauts sont nombreux et désordonnés. Lorsque celle-ci diminue, le nombre de défauts chute fortement et les défauts restants ont tendance à se regrouper en structures d'autant plus longues que  $R/\sigma$  augmente.

#### IV.4.2 Variation du nombre de défauts avec la température et la courbure

Nous avons déjà mentionné dans la section précédente que le nombre de défauts diminuait avec  $T$ , par simple observation des configurations instantanées du système.

Revenons sur ce point de façon plus quantitative. Nous avons calculé la fraction de disinclinaisons  $N_D/N$  ainsi que la fraction de dislocations en excès  $N_d/12$  (c'est-à-dire le nombre de dislocations divisé par le nombre de disinclinaisons ponctuelles dont les structures de défauts émanent à  $T = 0$ , selon la théorie élastique continue des défauts), pour les 5 rayons  $R/\sigma = 7.2, 9.3, 13.2, 18.5$  et  $32.3$ , à la densité  $\bar{\rho} = 0.92$ , en partant du régime liquide et en descendant à la température la plus basse que nous avons pu atteindre. Ces grandeurs sont moyennées sur un nombre de configurations de l'ordre de 1000 après relaxation vers l'équilibre. Nous les représentons en fonction de  $1/T$  sur la figure IV.8. Nous reproduisons également le diagramme d'Arrhenius  $\tau = f(1/T)$  du système, que nous avons déjà présenté dans le chapitre II.

La fraction  $N_D/N$  part d'une valeur dépendant très peu de  $R/\sigma$  et de l'ordre de 0.47. Les défauts sont donc très nombreux comme nous l'avons vu sur les configurations IV.7. La faible dépendance vis-à-vis de  $R/\sigma$  se comprend aisément : dans le régime liquide, la physique est dominée par des phénomènes locaux et le système ne ressent que peu la courbure ; c'est la même raison qui explique que la relaxation de la dynamique soit exponentielle sur une échelle de temps de l'ordre de  $\tau_0$ , voir la figure II.4. Lorsque l'on diminue  $T$ ,  $N_D/N$  diminue rapidement et on commence à observer un effet de courbure plus important autour de  $T = 1.4$  : à  $T$  fixé,  $N_D/N$  devient plus faible lorsque  $R/\sigma$  augmente. Après cette décroissance rapide jusqu'à une valeur de l'ordre de 0.1 pour  $T$  de l'ordre de 1,  $N_D/N$  semble converger vers un plateau strictement positif aux faibles  $T$ , et dont la valeur diminue lorsque  $R/\sigma$  augmente. Cela peut se comprendre en raison de la contrainte d'Euler (IV.1.3) qui impose la présence d'au minimum 12 disinclinaisons à  $T = 0$ . Ainsi,  $N_D/N$  est minoré par  $12/N$ , qui décroît lorsque  $N$  (ou  $R/\sigma$ ) augmente. Cependant, le plateau atteint a une valeur nettement supérieure à  $12/N$  dans chacun des cas. Cette propriété est cohérente avec l'observation de structures complexes de défauts à basse température : les 12 disinclinaisons topologiques en excès engendrent en pratique des structures comprenant de nombreuses disinclinaisons. La valeur du plateau de  $N_D/N$  décroît avec  $R/\sigma$  alors que  $N_D$  augmente : l'augmentation de la taille des structures de défauts est surcompensée par celle des régions hexatiques. Aux grands  $R/\sigma$ , le système présente des régions grandes sans aucun défaut.

La fraction de dislocations  $N_d/12$  décroît aussi fortement lorsque  $T$  diminue. Nous représentons  $N_d/12$  en échelle logarithmique car les variations avec  $R/\sigma$  sont importantes (c'est une grandeur extensive). Cette grandeur augmente avec  $R/\sigma$ , à  $T$  fixé, contrairement à  $N_D/N$  : le nombre de dislocations augmente en effet, comme nous l'avons vu précédemment. Elle semble également atteindre un plateau de l'ordre de 10 aux basses températures.

Peut-on lier ces observations à celles portant sur la dynamique du système, qui sont présentées dans le chapitre II ? Il semble y avoir une corrélation entre le comportement de  $N_D/N$  et celui du temps de relaxation  $\tau$  avec  $1/T$ , présenté en bas de la figure IV.8. La rupture de pente marquant la sortie d'un comportement de type Arrhenius se produit environ à la température où  $N_D/N$  commence à diminuer si  $R/\sigma$  augmente. On pourrait donc envisager une forte corrélation entre la diminution du nombre de défauts et le changement de pente dans le diagramme d'Arrhenius. Ce lien n'est pourtant pas évident. La décroissance du nombre de défauts lorsque  $T$  diminue s'accompagne d'un appariement en structures complexes, une autre hypothèse est donc qu'il y aurait plutôt un lien de causalité entre l'apparition de ces structures et la fragilité. Cette

seconde hypothèse est plus crédible car il est vraisemblable que les défauts se déplacent coopérativement, auquel cas l'augmentation de la taille des structures implique également une augmentation de la coopérativité et donc peut-être de la fragilité. Cependant, le lien entre coopérativité et fragilité n'est pas très clair expérimentalement, puisque l'on observe des phénomènes collectifs dans certains verres forts.

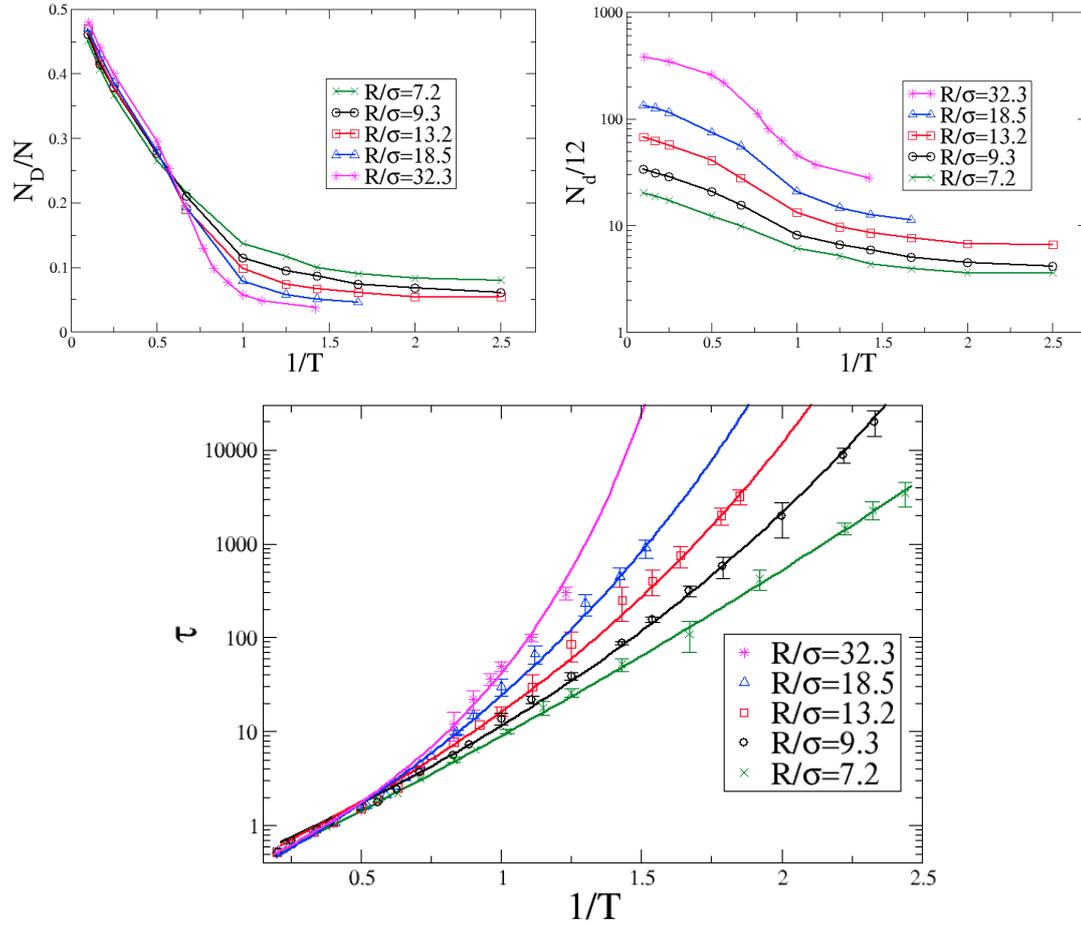


Fig. IV.8 : (Haut, gauche) Fraction de disclinaisons  $N_D/N$  en fonction de  $1/T$  pour  $\tilde{\rho} = 0.92$  et 5 courbures différentes. (Haut, droite) Fraction de dislocations en excès  $N_d/12$  en fonction de  $1/T$  pour les mêmes courbures. Ces deux grandeurs décroissent rapidement et semblent rejoindre un plateau aux faibles  $T$ . (Bas) Diagramme d'Arrhenius du système.

#### IV.4.3 Distribution moyenne du nombre de voisins

Nous avons jusqu'ici parlé à plusieurs reprises des disclinaisons 5 et 7, mais ne peut-il pas y en avoir avec moins de 5 voisins ou plus de 7? A priori, la réponse est oui, mais la création d'un tel défaut est très défavorable énergétiquement, ce qui est confirmé par la figure IV.9. Nous avons tracé, pour  $\tilde{\rho} = 0.92$ ,  $T = 2, 1$  et  $0.7$ , et les rayons  $R/\sigma = 9.3$

et 32.3, la distribution moyenne du nombre de voisins d'une particule, obtenue sur un grand nombre de configurations. Quelle que soit la température, même à  $T = 2$  où les fluctuations thermiques sont importantes, la probabilité qu'une particule ait moins de 5 ou plus de 7 voisins est quasi-nulle. Elle n'est néanmoins pas totalement nulle et il est possible d'observer des défauts de type 4 ou 8 sur certaines configurations à haute température. En revanche, nous n'avons jamais observé de défauts de type 3 ou 9, qui sont encore beaucoup plus coûteux à créer.

D'autre part, cette distribution nous renseigne sur l'influence de la température et de la courbure. La probabilité d'un voisin 5 ou 7 diminue fortement entre  $T = 2$  et  $T = 1$ , puisque les effets thermiques deviennent beaucoup plus faibles, mais varie peu entre  $T = 1$  et  $T = 0.7$ . Elle augmente même légèrement pour  $R/\sigma = 32.3$ . Cette observation est intéressante, c'est une conséquence de l'augmentation de la taille des structures de dislocations 5 – 7 avec  $R/\sigma$ .

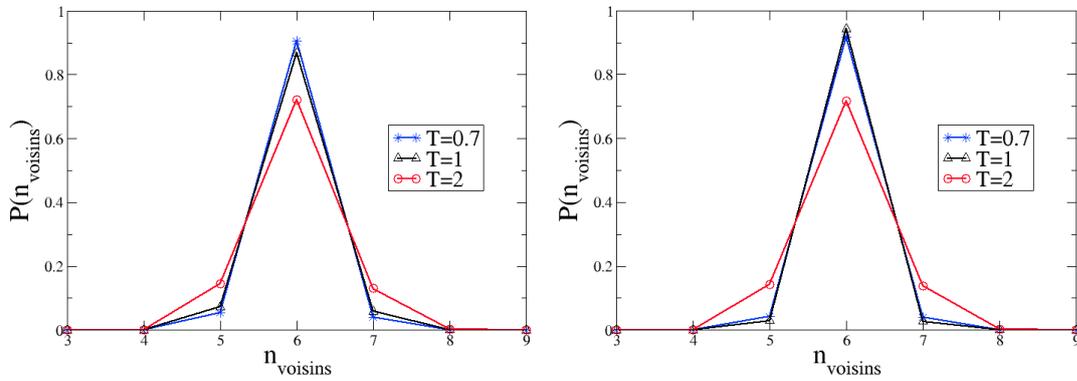


Fig. IV.9 : Histogramme du nombre moyen de voisins d'une particule pour  $\tilde{\rho} = 0.92$ ,  $T = 2, 1$  et  $0.7$ , et  $R/\sigma = 9.3$  (gauche) et  $R/\sigma = 32.3$  (droite). Il n'y a presque aucun défaut de type autre que 5 ou 7, ce qui justifie qu'on se concentre sur l'étude de ceux-là.

#### IV.4.4 Nombre de dislocations à basse température

Une autre loi prédite dans le cadre de la théorie élastique continue des défauts [75, 133] et vérifiée expérimentalement [78] est celle donnant la dépendance du nombre de dislocations en excès par disinclinaison irréductible (c'est-à-dire imposée par la topologie à  $T = 0$ )  $N_d/12$  vis-à-vis de  $R/\sigma$ .

Introduisons d'abord la "charge effective" engendrée par une disinclinaison 5 à la distance  $r$

$$s_{\text{eff}}(r) = \pi/3 - \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^r dr' \sqrt{g(\mathbf{r}')} K(\mathbf{r}'),$$

qui représente la contrainte élastique créée par la disinclinaison. On trouve

$$s_{\text{eff}}(r) = \pi/3 - 4\pi \sin^2(r/2R).$$

Cette charge s'annule à  $r_c = R \cos^{-1}(5/6)$ . On estime alors  $N_d/12$  à très basse température en supposant que les défauts sont tous regroupés en 12 chaînes linéaires, chacune émanant d'une des 12 disinclinaisons irréductibles (voir la relation (IV.1.3)). La distance typique entre deux dislocations dans une chaîne est donnée par [133]

$$l(r) \approx \frac{m\sigma}{|s_{\text{eff}}(r)|}.$$

Le nombre de dislocations en excès est alors donné par

$$N_d/12 \approx m \int_0^{r_c} \frac{dr}{l(r)} - cst,$$

ce qui conduit à

$$N_d/12 \approx 0.41R/\sigma - cst. \quad (\text{IV.4.1})$$

Le graphe de gauche de la figure IV.10 illustre cette relation dans une expérience de Bausch et collaborateurs [78] où ils étudient une émulsion de Pickering constituée de gouttes d'eau stabilisées dans de l'huile par ajout de particules colloïdales. La droite rouge correspond à la prédiction théorique ; les points expérimentaux présentent certes une dispersion assez importante mais restent localisés autour de cette droite, montrant une correspondance correcte entre théorie et expérience.

La relation (IV.4.1) est également assez bien vérifiée dans nos simulations. Le graphe de droite de la figure IV.10 montre cette fonction pour  $\tilde{\rho} = 0.92$  et les températures  $T = 0.8$ ,  $T = 0.6$  et  $T = 0.4$ . Nous l'ajustons par une loi affine de pente et d'ordonnée à l'origine ajustables. A  $T = 0.4$ , nous n'avons pas dépassé le rayon  $R/\sigma = 13.2$  car le temps de relaxation vers l'équilibre devenait trop long aux rayons plus grands. La pente  $\alpha$  de cette loi est légèrement supérieure à celle prédite par la théorie. On trouve une pente de 0.85 pour  $T = 0.8$ , 0.65 pour  $T = 0.6$  et 0.55 pour  $T = 0.4$ . Celle-ci se rapproche donc de plus en plus de la valeur théorique 0.41 lorsque l'on diminue  $T$  (la courbe théorique est la droite rouge, dont l'ordonnée à l'origine est arbitraire). En extrapolant la relation  $\alpha = f(T)$  aux faibles températures par un polynôme de degré 4 on obtient  $\alpha = 0.5$  à  $T = 0$ , ce qui est une valeur encore plus faible mais qui reste supérieure à 0.41.

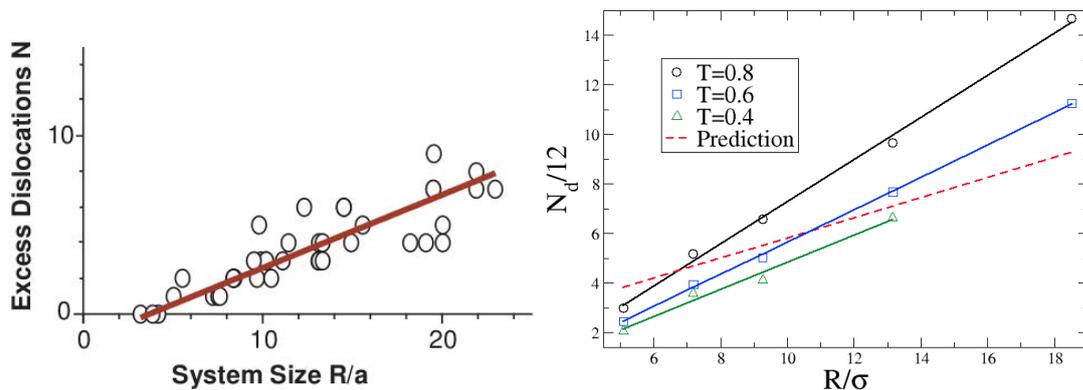


Fig. IV.10 : (Gauche) Nombre de dislocations en excès  $N_d/12$  en fonction du rayon de courbure  $R/\sigma$ , obtenu dans une émulsion de Pickering constituée de gouttes d'eau stabilisées dans de l'huile par ajout de particules colloïdales [78]. (Droite)  $N_d/12$  en fonction de  $R/\sigma$  dans nos simulations. Le comportement est bien linéaire comme le prédit la théorie, mais la valeur de la pente est trop grande : 0.85 à  $T = 0.8$ , 0.65 à  $T = 0.6$  et 0.55 à  $T = 0.4$ .

#### IV.4.5 Distribution moyenne des tailles de structures de défauts

Nous avons précédemment étudié la distribution du nombre de disinclinations de chaque type, mais il est également intéressant de caractériser la distribution de la taille des structures de défauts puisque nous savons que la température et la courbure ont une influence sur celle-ci. Nous définissons la taille  $n_{\text{chaîne}}$  d'une structure de défauts comme le nombre de disinclinations qu'elle contient (il ne s'agit pas de l'extension spatiale qui peut varier beaucoup suivant la forme de la structure). Rappelons qu'une structure à basse température n'est pas forcément une simple chaîne linéaire, comme nous l'avons déjà montré.

Nous considérons que deux disinclinations proches font partie d'une même chaîne si elles sont à une distance inférieure à  $2\sigma$  l'une de l'autre. Cette définition est arbitraire mais permet de rendre compte du fait que deux disinclinations peuvent être très proches sans être voisines au sens de la triangulation de Delaunay. En effet, nous avons vu que les chaînes de défauts n'étaient pas connexes ; une particule hexatique peut séparer deux défauts qui pourtant sont fortement liés. Si l'on élargissait le critère à  $\alpha\sigma$ , où  $\alpha > 2$ , les distributions seraient légèrement décalées vers les valeurs plus importantes de  $n_{\text{chaîne}}$  (nous l'avons vérifié mais ne présentons pas les résultats ici car les différences ne sont pas très significatives). Le critère que nous avons choisi permet d'obtenir un nombre moyen de défauts par chaîne  $\langle n_{\text{chaîne}} \rangle$  correspondant environ au nombre moyen de défauts par disinclinaison irréductible  $\langle n_{\text{défauts}} \rangle / 12$  à basse température, ce qui est cohérent avec l'existence de 12 chaînes comme le prévoit la théorie, bien qu'en pratique il y ait aussi quelques défauts isolés.

Pour des paramètres physiques données, cette distribution est déterminée comme suit. Régulièrement, on cherche aléatoirement (uniformément) une dislocation dans tout le système. A partir de cette dislocation, on construit la structure à laquelle la dislocation appartient en utilisant la définition précédente. On peut éventuellement

obtenir une chaîne constituée d'une seule dislocation. La méthode de construction de cette structure consiste en un *algorithme de parcours en profondeur* [143]. Ce type d'algorithme est notamment utilisé en théorie des graphes pour parcourir un arbre. Le principe est le suivant. A partir de la première dislocation, contenant deux disinclinaisons auxquelles on attribue les chiffres 1 et 2, on cherche un défaut dans un rayon de  $2\sigma$  des défauts 1 et 2. Si l'on en trouve un, on lui attribue le chiffre 3 et on réitère la recherche à partir du défaut 3, en excluant les défauts 1 et 2. On réitère cette opération récursivement tant qu'on trouve un défaut. Une fois les  $n$  premiers défauts de la structure construits, on construit le  $n + 1$ -ème en cherchant dans un rayon de  $2\sigma$  autour de la  $n$ -ème et en excluant les défauts  $1, \dots, n - 1$ . La chaîne est construite lorsque l'on ne trouve plus de défaut. Mentionnons que pour un graphe général, un tel algorithme peut tourner indéfiniment. Il n'y a cependant pas de problème dans notre cas puisque le nombre de défauts est fini.

La figure IV.11 présente  $P(n_{\text{chaîne}})$  pour  $\bar{\rho} = 0.92$ ,  $T = 1, 0.9, 0.8, 0.7$  et  $R/\sigma = 9.3$  (haut, gauche),  $R/\sigma = 18.5$  (haut, droite),  $R/\sigma = 32.3$  (bas, gauche). Le graphe en bas à droite présente  $P(n_{\text{chaîne}})$  pour  $T = 0.8$  et  $R/\sigma = 9.3, 18.5$  et  $32.3$ .

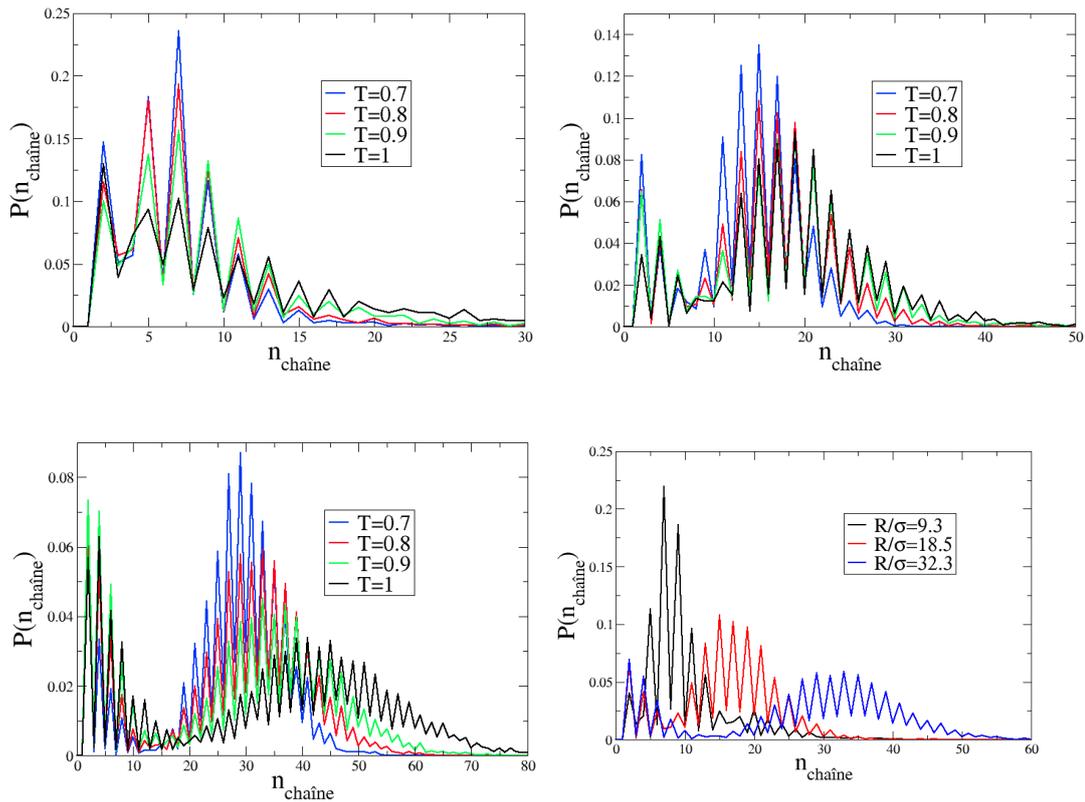


Fig. IV.11 : Distribution  $P(n_{\text{chaîne}})$  du nombre de disinclinaisons par structure de défauts pour  $\bar{\rho} = 0.92$  et  $R/\sigma = 9.3$  (haut, gauche),  $R/\sigma = 18.5$  (haut, droite),  $R/\sigma = 32.3$  (bas, gauche), et  $T$  variant de 1 à 0.7. Sur le graphe en bas à droite, on étudie l'effet de courbure à  $T = 0.8$  en prenant  $R/\sigma = 9.3, 18.5$  et  $32.3$ .

La première observation que nous pouvons faire est qu'il s'agit d'une distribution en dents de scie : pour des valeurs proches de  $n_{\text{chaîne}}$ ,  $P(n_{\text{chaîne}})$  est plus important si  $n_{\text{chaîne}}$  est impair, sauf pour les petites valeurs de  $n_{\text{chaîne}}$ , notamment  $n_{\text{chaîne}} = 2$  puisque  $P(2)$  est plus important que  $P(3)$ . La valeur relativement importante de  $P(2)$  s'explique simplement par la présence de dislocations isolées, que l'on observe même à basse température. Pour les valeurs plus grandes de  $n_{\text{chaîne}}$ , les structures les plus stables prévues par la théorie élastique des défauts ont une disinclinaison 5 à chaque extrémité, et donc un nombre impair de défauts s'il s'agit de chaînes  $5 - 7 - \dots - 5$ . Ceci explique que  $P(n_{\text{chaîne}})$  soit plus important pour  $n_{\text{chaîne}}$  impair, si  $n_{\text{chaîne}} \geq 3$ . Cependant,  $P(n_{\text{chaîne}})$  n'est pas nul si  $n_{\text{chaîne}}$  est pair, ce qui traduit le fait que toutes les structures ne sont pas de simples chaînes comme nous l'avons déjà mentionné plusieurs fois. Par exemple, dans le cas d'une structure "circulaire" (bouclée) alternant disinclinaisons 5 et 7, telle que celle que l'on voit en bas de la configuration à  $R/\sigma = 32.3$  et  $T = 0.7$  sur le graphe IV.7, le nombre de défauts est pair.

D'autre part, plus  $T$  est faible, plus la distribution est concentrée autour d'un pic correspondant à la valeur la plus probable, à savoir  $n_{\text{max}} = 7$  (resp. 15, 29) pour  $R/\sigma = 9.3$  (resp. 18.5, 32.3), et  $T = 0.7$ ; ce n'est par contre pas la valeur moyenne de  $n_{\text{chaîne}}$  puisque la distribution est asymétrique. Le système est plus structuré lorsque  $T$  diminue, et les structures de défauts sont moins diverses, ce qui explique ce resserrement. Pour  $R/\sigma = 32.3$ , une autre propriété apparaît et qui ne semble pas valable pour les valeurs plus faibles. La valeur de  $n_{\text{max}}$  diminue lorsque  $T$  diminue, ce qui contrairement aux propriétés précédentes peut sembler étrange, puisque les défauts sont de plus en plus structurés. Nous pouvons malgré tout interpréter cette observation. A cette courbure, et à une température intermédiaire comme  $T = 1$ , on compte en moyenne plus de défauts qui ne sont pas aussi fortement liés à la partie centrale de la structure (séparés de celle-ci par une particule hexatique typiquement). Or ces défauts sont moins stables que les autres à plus basse température et tendent à disparaître. Les structures déterminées à  $T = 0.7$  par exemple, sont donc plus courtes mais également plus stables et plus denses qu'à  $T = 1$ .

En augmentant  $R/\sigma$  à  $T$  fixé ( $T = 0.8$  en l'occurrence), on observe une augmentation de  $n_{\text{max}}$  ainsi qu'un étalement de la distribution autour de cette valeur. L'augmentation de  $n_{\text{max}}$  a déjà été commentée, elle est prévue par la théorie élastique des défauts. L'étalement s'explique par l'augmentation du nombre de grandes structures possibles : à  $R/\sigma = 9.3$ , on a  $n_{\text{max}} = 7$  et il y a peu de possibilités pour les structures plus petites, alors qu'à  $R/\sigma = 32.3$  pour lequel  $n_{\text{max}} = 29$ , de nombreuses valeurs sont possibles.

Nous avons également calculé le rapport entre l'écart type  $\sigma_{\text{chaîne}}$  de la distribution et sa valeur moyenne  $\langle n_{\text{chaîne}} \rangle$ ; les valeurs sont données ci-dessous.

$R/\sigma = 9.3$		$R/\sigma = 18.5$		$R/\sigma = 32.3$	
T	$\sigma_{\text{chaîne}} / \langle n_{\text{chaîne}} \rangle$	T	$\sigma_{\text{chaîne}} / \langle n_{\text{chaîne}} \rangle$	T	$\sigma_{\text{chaîne}} / \langle n_{\text{chaîne}} \rangle$
0.7	0.42	0.7	0.43	0.7	0.57
0.8	0.49	0.8	0.46	0.8	0.60
0.9	0.57	0.9	0.55	0.9	0.67
1	0.57	1	0.60	1	0.82

Ce rapport augmente avec  $T$  à  $R/\sigma$  fixé, ce qui confirme l'augmentation de l'étalement de la distribution. Lorsque  $R/\sigma$  augmente, la variation du rapport avec  $T$  devient plus

importante, surtout à  $R/\sigma = 32.3$ ; ceci est cohérent avec la remarque que nous avons faite précédemment.

Pour terminer sur la distribution statique des structures, comparons nos résultats à ceux obtenus pour les structures mobiles dans les systèmes de nanoparticules. Douglas et collaborateurs obtiennent systématiquement une distribution statique  $P(n)$  décroissante avec la taille  $n$ , qu'ils ajustent par une exponentielle  $P(n) \sim \exp(-n/\langle n \rangle)$  [29, 140, 141]. Ceci est un résultat totalement différent des nôtres. L'analogie que nous avons faite avec les systèmes de nanoparticules pose problème au regard de cette propriété. Il est vraisemblable que la "rugosité" de l'interface externe d'un système de nanoparticules, que l'on peut aussi comprendre comme une courbure locale non uniforme (l'interface n'est pas parfaitement sphérique), modifie suffisamment la physique pour expliquer cette différence. Le lien qualitatif entre le comportement des deux types de systèmes reste malgré tout intéressant.

## IV.5 Rôle des défauts dans la dynamique

Comme nous l'avons vu précédemment, la comparaison entre la physique pour un système de Lennard-Jones monodisperse dans le plan  $E^2$  et sur la sphère  $S^2$  permet de relever deux différences essentielles. D'une part, la dynamique sous la température de cristallisation  $T^*$  est fondamentalement différente puisque le système cristallise sur  $E^2$  alors qu'il passe dans un régime "surfondu" sur  $S^2$ . D'autre part, sur  $S^2$ , les défauts ne peuvent pas disparaître totalement à basse température et tendent même à former des structures linéaires de plus en plus étendues si l'on augmente  $R/\sigma$ . Il est donc légitime de se poser la question suivante : y a-t-il un lien entre la dynamique sur  $S^2$  et l'existence de ces défauts ? En particulier, la dynamique des défauts constitue-t-elle l'ingrédient permettant au système de continuer de relaxer sous  $T^*$  ?

### IV.5.1 Dynamique locale des défauts

Comme nous l'avons expliqué précédemment, il est intéressant d'étudier le lien entre les défauts, qui sont définis à un instant donné, et la dynamique locale des particules. Une façon d'illustrer ce lien est de suivre parallèlement le déplacement de quelques particules et leur nombre de voisins au cours du temps. La figure IV.12 présente ces deux grandeurs pour trois particules dans un système à  $\tilde{\rho} = 0.92$ ,  $T = 0.7$  et  $R/\sigma = 18.5$ .

Plusieurs propriétés intéressantes peuvent être tirées de ces graphes. Deux des trois particules se déplacent très peu, sur une distance de l'ordre de  $2\sigma$ , alors que la troisième se déplace beaucoup, jusqu'à une distance de  $15\sigma$  de sa position d'origine. Les deux particules peu mobiles restent hexatiques pendant la grande majorité de la durée de suivi alors que la troisième voit son nombre de voisins modifié à partir du moment où elle se déplace sur des échelles spatiales plus importantes. Cette observation n'est pas étonnante : pour qu'une particule puisse se déplacer sur une distance grande devant  $\sigma$ , elle doit briser l'ordre hexatique environnant (sinon elle serait bloquée dans sa "cage" et se contenterait de vibrer autour d'une position moyenne).

Par ailleurs, remarquons que le temps de vie d'un défaut, c'est-à-dire le temps pendant lequel une particule garde un nombre de voisins différent de 6 sans retrouver 6

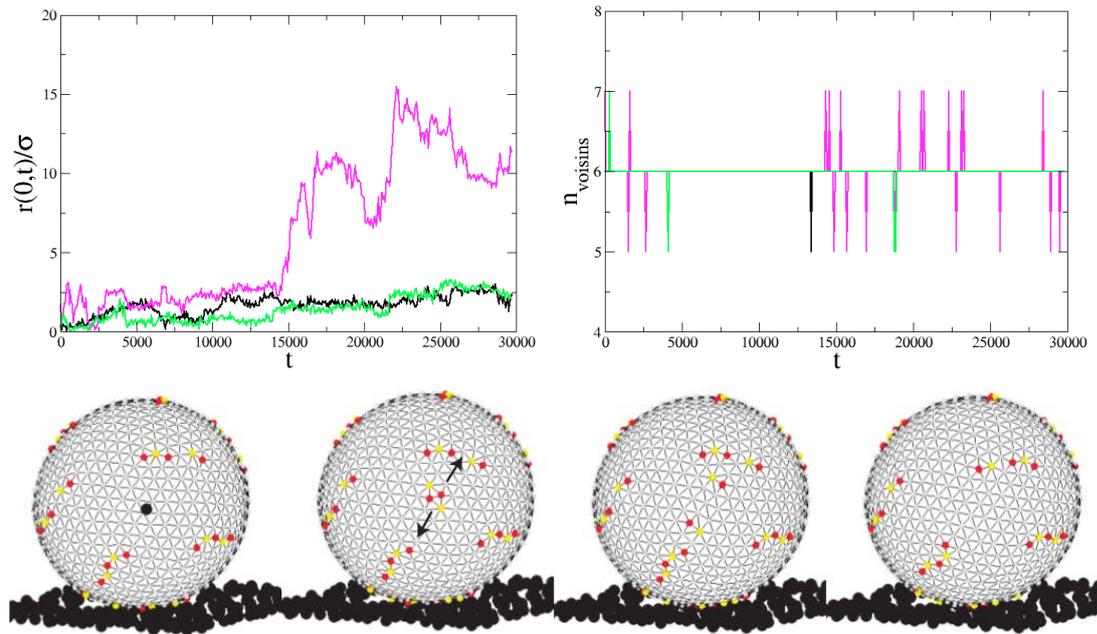


Fig. IV.12 : (Haut, gauche) Evolution au cours du temps de la distance  $r(0,t)$  parcourue par 3 particules, pour  $\bar{\rho} = 0.92$ ,  $T = 0.7$  et  $R/\sigma = 18.5$ . La durée du suivi est de l'ordre de 60 fois le temps de relaxation. (Haut, droite) Evolution au cours du temps du nombre de voisins des 3 mêmes particules. On observe une corrélation entre le déplacement sur une échelle de plusieurs  $\sigma$  et le changement du nombre de voisins qui ne reste pas égal à 6. (Bas) Ajout d'une particule (noire) dans un cristal sphérique. Les contraintes élastiques sont relaxées par apparition de deux dislocations qui migrent dans un sens opposé. La particule elle-même reste localisée.

voisins, est extrêmement court devant le temps de suivi et même le temps de relaxation qui est d'environ  $500\tau_0$  pour les paramètres choisis. Le passage dans un état de défaut est marqué par un pic très serré. Ceci est d'ailleurs problématique lorsqu'il s'agit de suivre des défauts. Il n'est pas vraiment possible de définir un défaut que l'on suivrait au cours du temps comme si par exemple on introduisait quelques particules de taille différente de  $\sigma$ . Un défaut peut se déplacer sans qu'il y ait nécessairement une particule associée, le défaut correspond successivement à différentes particules. C'est la même idée qui explique que la vitesse de phase d'une onde puisse dépasser la vitesse de lumière. Nous reviendrons à la question du suivi du "déplacement moyen des défauts" dans la section [IV.5.7](#).

Dans des expériences portant sur des cristaux colloïdaux, Irvine et collaborateurs ont justement montré par ajout de particules dans un réseau déjà formé sur une interface huile/glycérol que cela engendrait des dislocations se déplaçant dans des directions opposées mais que la particule ajoutée, elle, restait localisée [79]. Les dislocations apparaissent et migrent afin de relaxer les contraintes élastiques importantes liées à l'ajout d'une particule dans un réseau sans lacune. Ces dislocations sont ensuite absorbées par des dislocations déjà existantes et forment des chaînes plus grandes

qu'avant l'ajout de la particule. Ceci est illustré sur l'image du bas de la figure IV.12, qui est tirée de [79].

Dans les sections suivantes, nous étudions deux scénarios permettant d'expliquer la relaxation mise en évidence par la fonction  $F_s(k, t)$  et les confrontons aux simulations.

### IV.5.2 Evolution du nombre de défauts au cours du temps

Nous avons déjà étudié la fraction moyenne de défauts et leur distribution moyenne dans les sections IV.4.2 et IV.4.3, mais qu'en est-il de l'évolution au cours du temps de la fraction de défauts ?

Nous représentons l'évolution au cours du temps (à l'équilibre) de la fraction de défauts sur la figure IV.13 pour  $\tilde{\rho} = 0.92$ ,  $R/\sigma = 9.3$  et  $T = 2$  (gauche),  $T = 0.7$  (droite). Les fluctuations autour de la valeur moyenne sont assez importantes, de l'ordre de 20% dans les deux cas, voir la figure II.1. Les fluctuations semblent uniformes au cours du temps pour  $T = 2$  tandis qu'on devine des fluctuations à différentes fréquences pour  $T = 0.7$ .

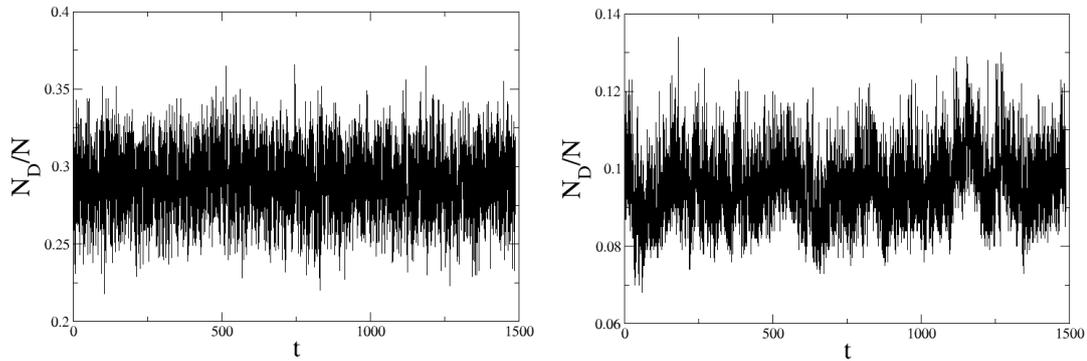


Fig. IV.13 : Evolution au cours du temps de la fraction de disinclinaisons pour  $\tilde{\rho} = 0.92$ ,  $R/\sigma = 9.3$  et  $T = 2$  (gauche),  $T = 0.7$  (droite). Les fluctuations autour de la valeur moyenne sont de l'ordre de plusieurs dizaines de pourcents.

### IV.5.3 Relaxation par dynamique des disinclinaisons

Nous proposons ici une première estimation de  $\Delta E$  qui néglige le rôle des dislocations, ce qui est une forte approximation étant donné qu'en pratique les disinclinaisons sont majoritairement appariées en dislocations. Supposons donc que les seuls défauts sur la sphère soient 12 disinclinaisons 5. Une seconde hypothèse consiste à égaliser la barrière d'énergie à estimer et l'énergie élastique des disinclinaisons.

L'énergie libre d'une disinclinaison a la forme suivante [74]

$$F[\alpha(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} K_A \int |\nabla \alpha(\mathbf{r})|^2 d^2 r,$$

où  $K_A$  est la constante de Franck et  $\alpha(\mathbf{r})$  est l'angle (variant continûment) entre un voisin de la disinclinaison et un axe fixé.

Nous allons obtenir  $F$  à l'équilibre en minimisant la fonctionnelle  $F[\alpha(\mathbf{r})]$  par rapport à  $\alpha(\mathbf{r})$  avec la condition  $\oint \alpha(\mathbf{r}).d\mathbf{r} = \frac{\pi}{3}$ , qui traduit simplement le fait que la disinclinaison ait 5 voisins. Ceci conduit au système suivant

$$\begin{cases} \Delta\alpha = 0, \\ \oint \alpha(\mathbf{r}).d\mathbf{r} = \frac{\pi}{3}. \end{cases}$$

Une solution est  $\alpha(\mathbf{r}) = \frac{\phi}{6}$ , et l'énergie élastique associée est

$$F_D = \frac{\pi K_A}{36} \ln \left( \frac{\tan(R^*/2R)}{\tan(\sigma/2R)} \right),$$

où  $R^* \sim R$  est la distance typique entre disinclinaisons. On trouve donc cette fois, dans la limite  $R/\sigma \gg 1$ ,

$$\Delta E_{def} \propto \ln(R/\sigma) \sim \ln(N). \quad (\text{IV.5.1})$$

#### IV.5.4 Relaxation par migration de dislocations

Un scénario de relaxation impliquant des réarrangements entre structures de défauts a été proposé par Nelson puis repris par Sausset et Tarjus dans le cas du plan hyperbolique  $H^2$  [75]. Présentons ce scénario et vérifions s'il est valide dans le cas qui nous intéresse.

L'idée est que le système relaxe grâce à des échanges de dislocations entre les structures linéaires présentes à basse température. En partant de cette hypothèse, nous allons estimer la barrière d'énergie à franchir afin de permettre un tel événement, puis le temps de relaxation associé. Supposons donc pour simplifier que les défauts sont organisés en 12 chaînes linéaires. Sans perte de généralité, supposons qu'une chaîne est alignée selon un méridien et que la première disinclinaison 5 se trouve au pôle Nord. Le potentiel attractif entre cette disinclinaison et chaque dislocation de la chaîne décroît lorsque la distance augmente (voir l'équation (IV.3.2)), il est donc raisonnable de supposer que la dernière dislocation, à une distance de l'ordre de  $R$  du pôle Nord, quitte la chaîne en premier.

La direction empruntée par cette dislocation aventureuse est définie par son vecteur de Burgers qui est perpendiculaire à celle-ci. Imaginons que la dislocation quitte la chaîne dans la direction perpendiculaire au méridien, alors la distance entre la disinclinaison au sommet et la dislocation ne varie pas, et l'énergie d'interaction associée ne varie pas non plus, ce qui est problématique.

En réalité, les dislocations ne sont pas parfaitement alignées deux à deux, ainsi que le montrent les images expérimentales IV.3 et de simulations (voir la figure IV.7). Il y a un certain angle  $\gamma$  entre elles. Ce dernier peut être estimé en supposant que les pentagones et les heptagones autour des défauts sont réguliers. On trouve alors  $\gamma = 12\pi/35$  et la dislocation part dans une direction faisant un angle  $\alpha = 6\pi/5$  avec la direction moyenne de la chaîne. Le coût énergétique associé avec la migration de la dislocation dans la direction  $\alpha$  vers une autre chaîne qui se trouve à distance de l'ordre de  $R$  est obtenue à partir de l'expression de  $\epsilon_{Dd}$

$$\Delta\epsilon_{Dd} \sim CY\sigma R,$$

où  $C \sim 10^{-3}$ . Si l'on suppose que le temps de relaxation associé suit une loi d'Arrhenius  $\tau = \tau_\infty e^{-E/k_B T}$ , avec  $\tau_\infty$  et  $E$  des constantes indépendantes de  $T$ , et que la relaxation est dominée par la migration des dislocations, on trouve

$$\ln(\tau/\tau_\infty) \sim \frac{E_0}{kT} + \frac{CY\sigma R}{kT} \sim \frac{E_0}{kT} + \frac{E_1(R/\sigma)}{kT},$$

où  $E_0$  est la barrière de potentiel liée à l'interaction avec le réseau hexatique sous-jacent et  $E_1 = CY\sigma^2$ . On prédit donc un comportement linéaire de la barrière d'énergie associée à la dynamique des défauts

$$\Delta E_{def} \propto R/\sigma \sim \sqrt{N}, \quad (\text{IV.5.2})$$

où la dernière similitude est obtenue dans la limite  $R/\sigma \gg 1$ .

### IV.5.5 Comparaison avec les simulations

Quel scénario est le plus réaliste? Comme nous l'avons déjà vu plusieurs fois, les disinclinaisons ne sont pas isolées à basse température mais plutôt regroupées en structures complexes de dislocations, on peut donc exclure immédiatement le premier scénario, décrit dans la section IV.5.3. Le second scénario, décrit dans la section IV.5.4, semble en revanche a priori crédible puisqu'il tient compte de l'existence des chaînes de dislocations et propose d'expliquer la relaxation du système par la migration de dislocations entre différentes structures. De plus, il est cohérent avec les observations d'Irvine et collaborateurs que nous avons décrites dans la section IV.5.1.

Cependant, nous avons visualisé la dynamique des défauts à basse température et n'avons pas observé un tel phénomène sur un temps de l'ordre du temps de relaxation  $\alpha$ . Les structures de défauts tendent à changer de forme très rapidement mais leur position moyenne change peu et les dislocations restent localisées sur une structure, ou éventuellement entre plusieurs structures. Une hypothèse pour expliquer cela est que la migration des dislocations a effectivement lieu mais sur une échelle de temps plus importante et que nous n'avons pas atteinte dans nos simulations.

Notons que les deux scénarios précédents sont, dans le cadre de notre modèle, proposés pour décrire la dynamique à température faible mais finie puisque le système n'évolue plus à  $T = 0$  (température que nous ne pouvons bien entendu pas atteindre en simulation!).

Il est malgré tout possible de tester les lois prévues par ces scénarios. Nous avons tracé la courbe de la barrière  $\Delta E$  estimée à partir du temps de relaxation grâce à la relation  $\Delta E \sim k_B T \ln(\tau/\tau_0)$ , où nous rappelons que  $\tau_0$  est un temps typique de relaxation dans le régime liquide, en fonction de  $R/\sigma$ . Il s'agit d'une estimation à un facteur près indépendant de la courbure, car a priori  $\tau_0$  ne correspond pas à  $\tau_\infty$ . Les paramètres physiques pour lesquels nous avons calculé  $\Delta E$  sont  $\tilde{\rho} = 0.92$  et  $T = 0.7$ , température à laquelle les structures de dislocations sont bien formées. Nous avons ajusté cette courbe par les relations (IV.5.1) et (IV.5.2) prévues par ces scénarios. Les résultats sont présentés sur la figure IV.14. La courbe verte (resp. rouge) correspond à

l'ajustement suivant la loi (IV.5.1) (resp. la loi (IV.5.2)). Nous remarquons que ces deux ajustements correspondent assez bien aux données numériques malgré l'invalidité des hypothèses qui y conduisent. Cependant, s'il on calculait des points pour un nombre de valeurs de la courbure plus important, il est vraisemblable que les ajustements seraient moins bons.

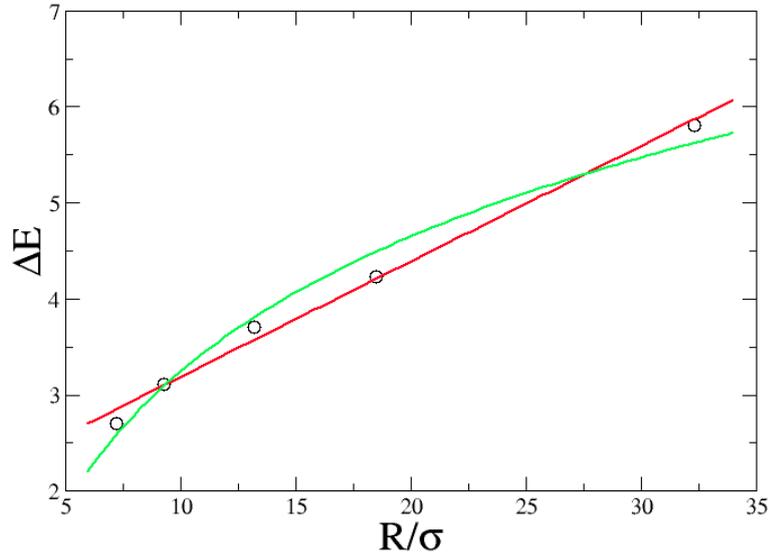


Fig. IV.14 : Energie d'activation  $\Delta E$ , estimée à partir du temps de relaxation, en fonction de  $R/\sigma$ . Les données sont ajustées par les lois prévues dans le cadre d'une relaxation des disinclinaisons (courbe verte) et des dislocations (courbe rouge). Les deux lois théoriques conduisent à un ajustement correct des données numériques.

### IV.5.6 Trajectoires

Les hétérogénéités de la dynamique, déjà mises en évidence par le tracé des distances parcourues à basse température par une fraction du nombre total de particules, peuvent être caractérisées de façon plus globale. Une façon simple pour illustrer les trajectoires des particules est de superposer un certain nombre de configurations  $n_{\text{conf}}$  du système sur un temps donné  $\tau'$ . Les régions statiques présentent alors un nuage très dense de points autour d'une position moyenne montrant la vibration d'une particule autour de sa position d'équilibre sans déplacement important. A l'inverse, une particule dans une région dynamique est représentée par un nuage très diffus qui se superpose avec les nuages des autres particules, et n'est plus alors facilement identifiable.

Nous visualisons là aussi l'un des hémisphères par projection stéréographique. Comment choisir  $\tau'$ ? On souhaite se placer sur une échelle de temps où le système a déjà pu partiellement relaxer : si  $\tau'$  est très petit, le mouvement de toutes les particules est balistique, celles-ci se déplacent autant et les hétérogénéités ne sont pas visibles. Si  $\tau'$  est très grand, les particules ont eu le temps de diffuser sur de grandes distances et de nouveau on ne voit pas les hétérogénéités. Nous avons pris  $\tau'$  correspondant à un déplacement moyen des particules égal à  $\sigma$ , c'est-à-dire le temps

caractéristique de sortie de la cage de taille  $\sigma$  constituées par les voisines de chaque particule. D'autre part, nous avons choisi  $n_{\text{conf}} = 20$ . Les paramètres physiques sont ici  $R/\sigma = 18.5$  où les chaînes de défauts sont déjà bien présentes et séparées par de grandes régions hexagonales dans le régime fortement "surfondu",  $\tilde{\rho} = 0.92$ ,  $T = 2$  (liquide) et  $T = 0.7$  (fortement "surfondu"). Les trajectoires sont représentées sur la figure IV.15. Le système apparaît bien homogène à  $T = 2$ , tandis qu'à  $T = 0.7$  on voit bien les régions hexagonales où les particules vibrent autour d'une position moyenne et les régions dynamiques où le déplacement est supérieur à  $\sigma$ , qui correspondent aux régions balayées par les chaînes de défauts. Celles-ci sont bien séparées et aucun défaut ne semble migrer d'une chaîne à une autre sur cette échelle de temps, ce qui invalide le scénario de relaxation par la migration de dislocations entre grandes structures de défauts. Même sur des temps nettement supérieurs à  $\tau'$ , nous n'avons jamais observé de migration de dislocations. Ces réarrangements des structures de défauts doivent avoir lieu sur des temps encore supérieurs.

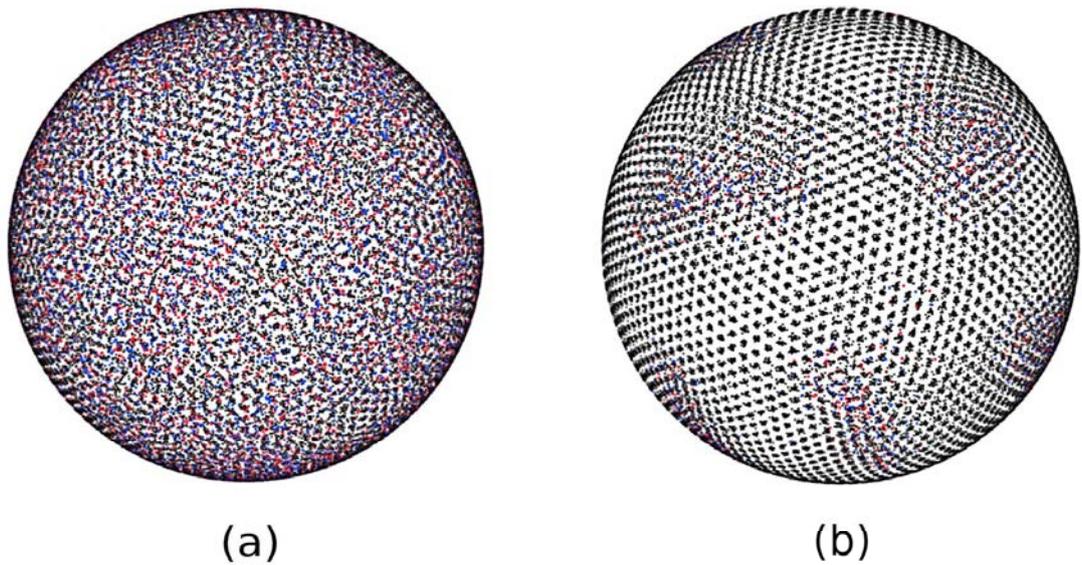


Fig. IV.15 : Superposition de 20 configurations sur  $\tau'$  correspondant à un déplacement moyen de l'ensemble des particules de  $\sigma$ , pour  $N = 4000$ ,  $\tilde{\rho} = 0.92$ , et (a)  $T = 2$ , (b)  $T = 0.7$ . A  $T = 2$ , toutes les particules se sont autant déplacées et le système semble homogène. A  $T = 0.7$ , de grandes régions hexagonales (noires) sont séparées par des régions dynamiques où les défauts sont présents.

### IV.5.7 Déplacements moyens pondérés

#### Définition

Pour caractériser précisément le déplacement des particules en fonction de la topologie locale, c'est-à-dire en fonction de leur coordinence, on souhaiterait suivre les particules avec 5, 6 ou 7 voisins. Le problème est le suivant : les défauts ne correspondent pas systématiquement aux memes particules, autrement dit une particule donnée peut voir son nombre de voisins varier, typiquement une particule avec 5 ou 7 voisins ne garde ce nombre de voisins que pendant une durée très brève (en comparaison par exemple au temps de relaxation typique du système), comme le montre la figure IV.12 . Une autre indication de cette dissociation entre particule et défaut est que le nombre de défauts n'est pas conservé au cours du temps. La majorité des défauts dans un large régime de températures sont liés à des fluctuations thermiques.

S'il était simple de suivre les particules 6, 5 ou 7 au cours du temps, on pourrait calculer les déplacements moyens associés à celles-ci. Mais il nous a donc fallu trouver d'autres grandeurs pour caractériser la dynamique moyenne des défauts et la comparer à la dynamique moyenne totale. Nous avons donc introduit des déplacements moyens pondérés par la fraction de temps moyen passé par une particule  $i$  comme particule de type 6 (resp. 5 ou 7) entre deux instants. La définition précise pour les particules de type 6 est la suivante. Pour les particules 5 et 7, la définition est similaire.

$$r_6(t) = \frac{1}{n_6} \left\langle \sum_{i=1}^N r_i(0, t) \cdot \frac{1}{t} \sum_{t''=0}^t \delta_{6,i}(t'') \right\rangle,$$

où  $n_6$  désigne le nombre moyen de particules 6 calculé sur toute la simulation,  $r_i(0, t)$  la distance géodésique parcourue par la particule  $i$  entre 0 et  $t$ , et  $\delta_{n,i}(t)$  vaut 1 si  $i$  a  $n$  voisins à l'instant  $t$ , et 0 sinon. Ainsi le facteur de pondération représente la fraction de temps passé par  $i$  comme particule 6 entre 0 et  $t$ . Ainsi, il ne s'agit pas du déplacement moyen de particules précises, cette grandeur tient compte de la dynamique de l'ensemble des particules en éliminant les durées où elles n'ont pas 6 voisins. La moyenne canonique est remplacée par une moyenne temporelle, ce qui peut rendre le calcul de ces grandeurs assez significatif.

La cohérence de cette définition peut être vérifiée sur deux cas limites. Imaginons qu'il n'y ait que des particules 6 (il s'agit d'une hypothèse formelle jamais vérifiée), alors le facteur de pondération vaut 1 et  $r_6(t)$  se réduit au déplacement moyen total, tandis que l'on a  $r_5(t) = r_7(t) = 0$ . S'il n'y a aucune particule 6, alors  $r_6(t) = 0$ .

Nous avons également étudié dans quelques simulations la grandeur  $r_{66}(t)$ , qui cette fois tient compte des particules hexatiques dont toutes les plus proches voisines sont également hexatiques. Cette grandeur permet de caractériser les régions hexatiques de façon plus claire que  $r_6(t)$  puisqu'elle est moins influencée par des "effets de bord" associés à la dynamique de particules hexatiques au voisinage de défauts. Cependant, la courbe de  $r_{66}(t)$  est systématiquement très proche de celle du  $r_6(t)$ ; les effets de bord sont peu importants.

## Résultats

L'intérêt de l'étude de ces grandeurs est de caractériser les hétérogénéités dynamiques aux basses températures et en fonction de la courbure. Nous supposons donc ici que les particules dynamiques, se déplaçant beaucoup plus vite que le reste, et dont l'existence est l'une des caractéristiques des liquides surfondus mais également des systèmes de nanoparticules, doivent précisément correspondre aux défauts topologiques. Cette hypothèse est-elle triviale? Il paraît logique que la présence de régions dynamiques où les particules se déplacent sur des distances bien supérieures à  $\sigma$  sur un temps de l'ordre de  $\tau$  doit briser l'ordre hexagonal : si ce dernier était préservé, les particules resteraient bloquées dans leur "cage" hexagonale et ne feraient que vibrer localement.

Nous avons donc étudié les déplacements moyens pondérés pour différents paramètres physiques. La figure IV.16 présente certains résultats ; les graphes du haut présentent le déplacement moyen total ainsi que  $r_{66}(t)$  dans un cas, sur un temps de l'ordre de 6 fois le temps de relaxation  $\tau$ , pour  $\tilde{\rho} = 0.92$ ,  $R/\sigma = 18.5$ ,  $T = 2$  (gauche) et  $T = 0.7$  (droite). Les déplacements  $\langle r_5(t) \rangle$  et  $\langle r_7(t) \rangle$  associés aux défauts sont beaucoup plus importants que le déplacement moyen  $\langle r(t) \rangle$  et celui des particules hexatiques  $\langle r_6(t) \rangle$ , presque 2 fois supérieur après  $6\tau$ . Les défauts 5 et 7, en revanche, se déplacent presque autant, les 5 légèrement moins que les 7, ce qui se confirme sur les autres graphes.

Le déplacement moyen  $\langle r(t) \rangle$  est légèrement supérieur à  $\langle r_6(t) \rangle$ , qui lui-même est légèrement supérieur à  $\langle r_{66}(t) \rangle$ , ce qui est aisément explicable. Le  $\langle r(t) \rangle$  tient compte de toutes les particules, y compris des défauts plus rapides mais beaucoup moins nombreux que les particules hexatiques, c'est pourquoi il est nécessairement supérieur au  $\langle r_6(t) \rangle$  mais ne peut pas être bien supérieur. On peut avancer une explication similaire pour  $\langle r_6(t) \rangle$  et  $\langle r_{66}(t) \rangle$ . Les particules qui sont prises en compte dans  $\langle r_{66}(t) \rangle$  sont plus au centre des régions hexatiques et il leur est plus difficile de se déplacer que les particules hexatiques qui sont voisines de défauts, et qui sont prises en compte dans  $\langle r_6(t) \rangle$ . Les particules hexatiques voisines de défauts sont cependant peu nombreuses en comparaison avec l'ensemble des particules hexatiques et n'ont donc que peu d'influence, c'est pourquoi  $\langle r_6(t) \rangle$  n'est que légèrement supérieur à  $\langle r_{66}(t) \rangle$ .

Le graphe en bas à gauche présente les déplacements pondérés  $\langle r_5(t) \rangle$ ,  $\langle r_6(t) \rangle$  et  $\langle r_7(t) \rangle$  sur un temps un peu supérieur à  $\tau$ , pour  $\tilde{\rho} = 0.92$ ,  $R/\sigma = 32.3$  et  $T = 0.7$ . Qualitativement, ces fonctions se comportent comme pour  $R/\sigma = 18.5$ . L'écart entre  $\langle r_5(t) \rangle$  et  $\langle r_7(t) \rangle$  est un peu plus marqué mais reste faible. En revanche, l'écart entre  $\langle r_5(t) \rangle$  et  $\langle r_6(t) \rangle$  est plus important, ce qui est confirmé par le dernier graphe en bas à droite.

Ce dernier présente le rapport  $f(t_0)$  entre  $\langle r_5(t_0) \rangle$  et  $\langle r_6(t_0) \rangle$ , où  $t_0$  est un temps particulier, en fonction de  $T$  et pour les courbures  $R/\sigma = 9.3, 13.2, 18.5$  et  $32.3$ . Nous avons choisi  $t_0 = 3\tau$ , ce qui permet de rendre compte de la dynamique aux temps suffisamment longs. La valeur précise de  $t_0$  est choisie arbitrairement. Le rapport  $f(t_0)$  décroît lorsque  $T$  croît, pour atteindre une valeur proche de 1 dans le régime liquide, ce qui est attendu puisque à haute température la dynamique est homogène. D'autre part,  $f(t_0)$  prend la même valeur à haute température quelle que soit la courbure puisque la dynamique ne ressent pas la courbure, mais aux températures plus basses  $f(t_0)$  augmente avec  $R/\sigma$ , d'autant plus que  $T$  est faible. Autrement dit, dans le régime "surfondue", les défauts se déplacent d'autant plus rapidement, en comparaison avec

les particules hexatiques, que le rayon  $R/\sigma$  est grand. Que cela signifie-t-il? Que la dynamique des défauts est directement reliée aux hétérogénéités dynamiques! La dynamique du système est de moins en moins homogène en raison de la disparité entre le déplacement des défauts et celui des particules hexatiques lorsque  $T$  diminue et lorsque  $R/\sigma$  augmente. Ce qui n'était pas absolument évident dans le chapitre II était le rôle des défauts dans les hétérogénéités, celui-ci est à présent plus clairement mis en évidence.

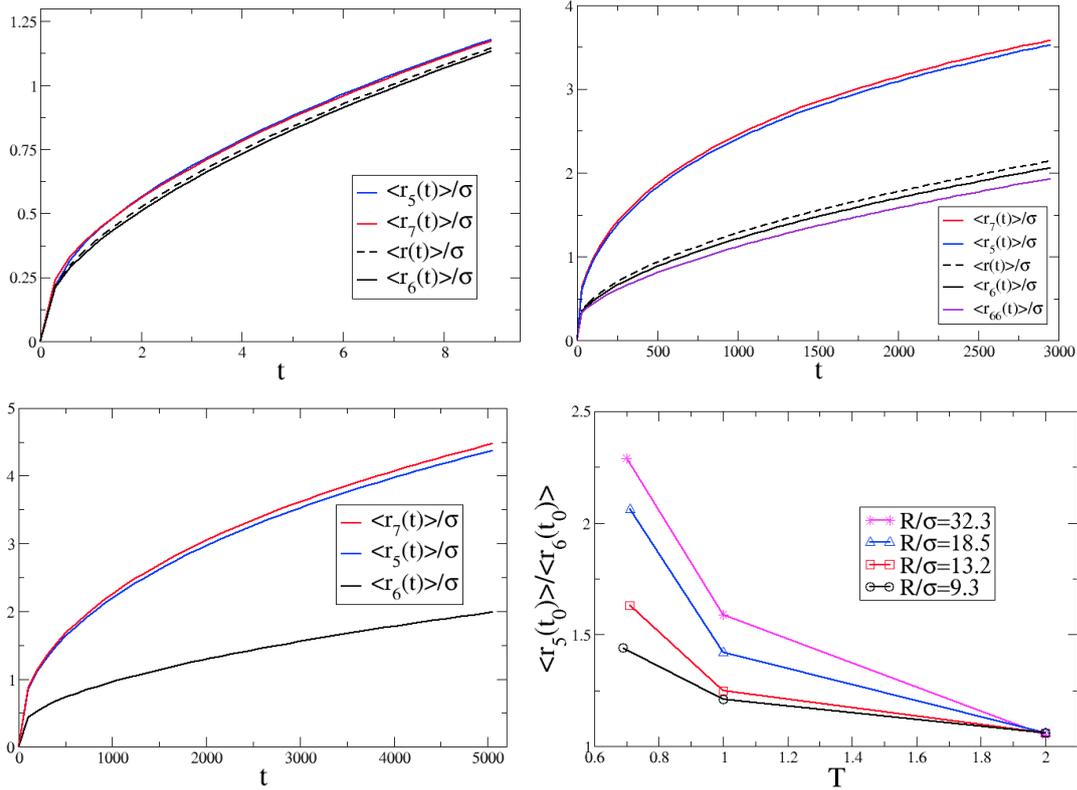


Fig. IV.16 : La densité choisie est toujours  $\tilde{\rho} = 0.92$ . (Haut, gauche) Déplacement moyen total  $\langle r(t) \rangle$  (noir, pointillés) et déplacements pondérés  $\langle r_6(t) \rangle$  (noir, trait plein),  $\langle r_5(t) \rangle$  (bleu),  $\langle r_7(t) \rangle$  (rouge),  $R/\sigma = 18.5$  et  $T = 2$ . (Haut, droite) Mêmes fonctions, ainsi que  $\langle r_{66}(t) \rangle$  (violet), pour  $R/\sigma = 18.5$  et  $T = 0.7$ . (Bas, gauche)  $\langle r_5(t) \rangle$ ,  $\langle r_6(t) \rangle$  et  $\langle r_7(t) \rangle$  pour  $R/\sigma = 32.3$  et  $T = 0.7$ . (Bas, droite) Rapport  $\langle r_5(t_0) \rangle / \langle r_6(t_0) \rangle$ , où  $t_0 = 3\tau$ , en fonction de  $T$ .

Cependant, remarquons que le rapport  $f(t_0)$  n'atteint jamais une valeur très importante, il ne dépasse pas 2.3 pour  $R/\sigma = 32.3$  et  $T = 0.7$ . Ceci conduit à reconsidérer une question que nous nous étions posée dans le chapitre II et qui était l'une des motivations de l'étude du couplage de modes sur la sphère. Nous nous étions demandé si les particules hexatiques ne pouvaient pas jouer le rôle d'obstacles aux défauts qui seraient alors l'ingrédient permettant la relaxation, et avions supposé la possibilité d'une analogie avec la MCT en milieu confiné. Or cette idée ne semble pas valide puisque le déplacement des particules hexatiques n'est pas négligeable devant celui

des défauts. Nous avons d'autre part vu dans le chapitre III que la MCT en géométrie sphérique ne conduisait pas aux mêmes résultats que la MCT en milieu (suffisamment) confiné, ce qui ne doit pas nous étonner vu la remarque précédente.

Par ailleurs, nous avons invalidé le scénario de relaxation de Nelson à basse température par la migration de dislocations entre structures de défauts. Ceci se comprend également au vu des résultats de cette section. Toutes les particules se déplacent de façon importante et donc la relaxation  $\alpha$  ne peut être due uniquement au déplacement des défauts mais à l'ensemble du système. Il n'est cependant pas impossible qu'une migration des dislocations se produise sur une échelle de temps plus importante.

## IV.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons commencé par définir les deux types de défauts, disinclinaisons et dislocations, pouvant exister sur la sphère (et plus généralement sur une surface à 2D). Puis, nous avons montré en quoi l'étude des défauts pouvait être intéressante puisque la présence nécessaire de défauts à basse température permet de distinguer le plan  $E^2$ , sur lequel le système cristalliserait, de la sphère  $S^2$ , et car elle joue un rôle dans certaines applications comme les émulsions de Pickering.

Ensuite, nous avons fait quelques rappels sur la théorie élastique continue des défauts de Bowick et collaborateurs, qui permet notamment de prédire l'existence de structures de défauts plutôt que des défauts ponctuels à basse température. Cette prédiction non triviale est vérifiée expérimentalement dans les émulsions de Pickering, dans nos simulations, et rappelle même certaines observations faites dans les systèmes de nanoparticules.

Puis, nous avons étudié la statique des défauts dans notre système, en montrant effectivement l'existence de structures de défauts à basse température, ainsi que certaines propriétés concernant la variation du nombre de disinclinaisons/dislocations avec  $T$  et  $R/\sigma$ , la distribution statistique des défauts ponctuels, des tailles de structures de défauts, et sur la variation du nombre de dislocations avec  $R/\sigma$  à basse température (cette dernière propriété étant comparable à des prédictions de la théorie élastique des défauts).

Dans la dernière partie de ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la dynamique des défauts. La dynamique locale des défauts est reliée aux hétérogénéités puisqu'une particule se déplaçant de façon importante voit son nombre de voisins varier régulièrement ; le temps de vie d'un défaut est cependant extrêmement bref. Nous avons ensuite étudié l'évolution temporelle du nombre total de défauts puis nous avons proposé deux scénarios pouvant expliquer la relaxation du système même en dessous de  $T^*$ . Aucun de ces scénarios n'est cohérent avec les observations que nous avons faites ; la relaxation  $\alpha$  ne peut être expliquée de cette façon. Les lois prédites dans le cadre de ces deux scénarios conduisent cependant à un ajustement correct de la courbe de la barrière d'Arrhenius  $\Delta E$  en fonction de  $R/\sigma$ .

Nous avons illustré l'évolution temporelle des structures de défauts en superposant 20 configurations prises régulièrement ; les défauts restent localisés autour d'une structure à basse température et de nouveau on n'observe pas de migration entre structures. Enfin, nous avons cherché à caractériser la dynamique des défauts de façon globale

et quantitative. Pour ce faire, nous avons défini des "déplacements moyens pondérés"  $\langle r_5(t) \rangle$ ,  $\langle r_6(t) \rangle$  et  $\langle r_7(t) \rangle$ , représentant le déplacement moyen des particules avec 5, 6 et 7 voisins respectivement. La subtilité réside dans le fait que les défauts ne sont pas toujours associés aux mêmes particules et nous pondérons donc le déplacement de toutes les particules par la fraction de temps passée avec 5, 6 ou 7 voisins. Nous avons alors montré que chaque type de particule se déplaçait autant à haute température (ce qui est trivial) mais que les défauts se déplaçaient plus à basse température, d'autant plus que  $T$  était faible et  $R/\sigma$  grand, ce que nous avons interprété comme une marque de plus du caractère "surfondu" du système et de l'influence de  $R/\sigma$  sur la fragilité. Cependant, le déplacement des particules 6 reste toujours relativement important et il n'est donc pas possible d'expliquer la relaxation  $\alpha$  uniquement par la dynamique des défauts.

# Chapitre V

## Conclusion générale

### V.1 Introduction et motivations

Dans ce travail de thèse, nous avons étudié un modèle pouvant rendre compte de façon relativement simple de la dynamique surfondue observée dans de nombreux systèmes, à l'approche de la transition vitreuse. A partir d'un simple système de Lennard-Jones monodisperse qui cristallise dans le plan euclidien  $E^2$ , nous avons introduit de la frustration en courbant le système pour former une sphère de rayon  $R$ . Cette frustration est l'ingrédient central permettant d'éviter la cristallisation et d'étudier un liquide "surfondue".

L'approche par la frustration géométrique étudiée par Nelson et collaborateurs d'un côté, et par Sadoc, Mosseri et Kleman de l'autre, présente l'intérêt de décrire une dynamique vitreuse qui conduit à la formation d'un verre en s'appuyant sur un ingrédient a priori réaliste et supposé caractéristique des liquides en dimensions trois. A l'inverse, les modèles sur réseau comme le modèle à  $p$ -spins certes conduisent à des résultats intéressants et comparables aux expériences, mais il est a priori problématique de décrire un liquide à partir d'un modèle de spins sur réseau, qui de plus repose sur la présence de désordre gelé à basse température alors que celui-ci n'est pas observé dans les liquides surfondus réels où toutes les particules se déplacent. Ces dernières approches se justifient par le caractère universel de la description de champ moyen développée par Wolynes et collaborateurs, et observé pour un fluide de sphères dures en dimension infinie.

Dans le modèle étudié, la courbure représente une contrainte géométrique empêchant l'extension spatiale de l'ordre local, ici hexatique, et pouvant illustrer les contraintes locales, qui sont généralement présentes, liées à l'agencement à basse température des particules constituant le liquide.

Notre travail s'inscrit dans la continuité de celui de Sausset qui a effectué sa thèse sur la transition vitreuse dans le plan hyperbolique. L'intérêt principal de la géométrie que nous avons choisie est que notre système est physiquement réalisable et pourrait conduire à des vérifications expérimentales, alors que le plan hyperbolique est de courbure négative, et ne peut pas se plonger dans  $\mathbb{R}^3$ . Nous trouvons des résultats similaires à ceux obtenus sur le plan hyperbolique, mais notre travail diffère sur plusieurs points.

## V.2 Simulations de dynamique moléculaire sur la sphère $S^2$

Afin d'étudier la dynamique de notre système en simulation, nous avons développé un algorithme de dynamique moléculaire sur la sphère. Le principe de cet algorithme est relativement simple, mais il est à noter que certaines subtilités apparaissent, puisque l'algorithme reposant sur les équations de Hamilton en coordonnées sphériques, que nous avons d'abord développé, s'est avéré instable numériquement. Nous avons donc développé un second algorithme reposant sur les équations cartésiennes de la dynamique, qui lui est stable à condition que les particules à l'instant initial soient suffisamment éloignées deux à deux et que le pas de temps  $\Delta t$  soit suffisamment faible. Les paramètres physiques de contrôle de la dynamique sont alors la densité réduite  $\tilde{\rho}$ , que nous avons presque toujours prise égale à 0.92, le rayon de courbure adimensionné  $R/\sigma$  ( $\sigma$  désigne la distance typique entre particules voisines, qui est définie dans le potentiel de Lennard-Jones), et la température  $T$  que nous définissons par une méthode de type Berendsen de réajustement régulier des vitesses pendant une première phase de simulation (au cours de laquelle l'énergie totale n'est pas conservée puisque le réajustement des vitesses brise cette conservation).

Nous avons étudié plusieurs grandeurs statiques et dynamiques : la fonction de distribution de paires  $g(r)$ , le facteur de structure statique  $S(k)$ , la fonction intermédiaire incohérente de diffusion  $F_s(k, t)$ , la distance moyenne parcourue  $\langle r(t) \rangle$ , et quelques déplacements individuels de particules. Nous avons alors montré qu'un faible changement de la statique via  $g(r)$  ou  $S(k)$  s'accompagnait, en dessous d'une température de l'ordre de la température de cristallisation dans le plan  $T^*$ , d'un fort changement de la dynamique par le biais de la forme et du temps typique de décroissance de  $F_s(k, t)$ , et par le comportement de  $\langle r(t) \rangle$ .  $F_s(k, t)$  passe d'une relaxation quasi-exponentielle et sur un temps de l'ordre de  $\tau_0$ , un temps typique construit par analyse dimensionnelle, à une relaxation beaucoup plus lente et présentant plusieurs échelles de temps, ce qui est caractéristique des liquides surfondus. La forme de  $F_s(k, t)$  à basse température varie aussi avec  $R/\sigma$  puisqu'on observe un épaulement aux plus faibles valeurs de  $R/\sigma$  mais celui-ci disparaît lorsque l'on augmente  $R/\sigma$ . Le temps de relaxation  $\tau$  défini à partir de  $F_s(k, t)$  augmente fortement lorsque  $T$  diminue en dessous de  $T^*$ , et la représentation de ce temps en fonction de  $1/T$  montre que la courbure agit sur la fragilité du système. En augmentant  $R/\sigma$ , la fragilité augmente également ; le liquide a un comportement de verre fort pour  $R/\sigma = 9.3$  et de verre de plus en plus fragile pour les rayons supérieurs. Il est donc possible de jouer sur l'une des propriétés fondamentales du liquide "surfondue" en modifiant la courbure, ce qui offre des perspectives intéressantes en termes d'applications expérimentales. Cette propriété est cohérente avec la dynamique dans le plan hyperbolique.

Nous avons aussi montré que varier la densité à température fixée conduisait au même genre de propriétés et que le déplacement moyen changeait aussi fortement en dessous de  $T^*$ , avec une brisure de la relation de Stokes-Einstein qui n'est valable que dans le régime liquide. Les hétérogénéités de la dynamique peuvent être mises en évidence en suivant quelques particules sur des temps supérieurs au temps de relaxation  $\tau$  ; certaines particules restent localisées alors que d'autres se déplacent sur de grandes échelles pendant une durée très brève.

### V.3 Etude de la théorie de couplage de modes sur $S^2$

Nous avons ensuite choisi d'appliquer la théorie de couplage de modes (MCT) à notre modèle, et ce pour plusieurs raisons. L'une est qu'il s'agit d'une des théories les plus utilisées pour décrire la transition vitreuse et la dynamique surfondue ; elle dépasse même le cadre des liquides surfondus puisqu'elle est aussi appliquée à l'étude de systèmes colloïdaux. Une autre raison est liée à la disparition de l'épaule à basse température dans  $F_s(k, t)$  à  $R/\sigma = 32.3$ , alors qu'il est marqué aux courbures plus fortes (c'est-à-dire aux plus faibles valeurs de  $R/\sigma$ ). Nous avons supposé que cela pouvait être lié à un effet de confinement des défauts topologiques, présents même à basse température comme on peut le voir simplement en visualisant des configurations instantanées du système, entre des régions de particules avec 6 voisins. En effet, c'est ce que semblait suggérer l'examen visuel de la dynamique des défauts et cela correspondait à des résultats prévus par la théorie de couplage de modes en milieu confiné, notamment étudiée par Krakoviack. Cette variante de la MCT classique prévoit qu'en présence d'un confinement suffisamment important, le type de transition dynamique que le système subit passe de la transition discontinue classique à un autre type de transition caractérisée justement par une disparition de l'épaule de  $F_s(k, t)$ . Notre idée était donc d'étudier si la MCT décrivait un phénomène semblable sur la sphère.

Les équations de la MCT en géométrie sphérique s'obtiennent de façon analogue au cas euclidien. Il nous a cependant fallu surmonter certaines difficultés. Nous avons vérifié que l'équation de MCT obtenue sur la sphère convergait correctement vers la limite euclidienne lorsque  $R \rightarrow \infty$ , un résultat non trivial.

Nous avons étudié la limite aux temps longs  $f(k) = \lim_{t \rightarrow \infty} f(k, t)$ , ce qui conduit déjà à des résultats intéressants. Nous avons donc montré que pour une faible variation du facteur de structure  $S(k)$  (qui caractérise l'ordre statique) autour d'une certaine température  $T_c$ ,  $f(k)$  passait de 0 à une valeur strictement positive, et ce de façon discontinue : la théorie prédit une brisure d'ergodicité. Ceci est un résultat similaire à ce qui est obtenu dans la MCT euclidienne ; le système se retrouve bloqué dans un état métastable dont il ne peut sortir car les barrières de relaxation sont infinies.

Le saut discontinu de  $f(k)$  à la température  $T_c$  est une propriété importante, car elle traduit le fait que le système subit une transition du même type que dans le cas euclidien classique (type  $B$ ). La MCT est donc insensible aux spécificités du liquide sur la sphère avec une structuration croissante des zones isolées de défauts plus mobiles. Nous avons aussi étudié l'évolution de la température de transition  $T_c$  en fonction de  $R/\sigma$ . Celle-ci croît avec  $R/\sigma$ , ce qui est cohérent avec le ralentissement de la dynamique observé dans nos simulations. La description quantitative de l'effet est par contre très mauvaise.

### V.4 Etude des propriétés des défauts et de leur rôle sur la dynamique vitreuse

Puis nous nous sommes intéressés plus en détails au rôle des défauts topologiques, qui sont de deux types, les disinclinaisons et les dislocations. Nous avons rappelé leur définition formelle, ainsi que la méthode pratique permettant de les calculer.

Le nombre minimal de défauts à basse température est contraint par la géométrie, et plus précisément par le genre topologique de la sphère (la contrainte serait la même sur un ellipsoïde qui se déforme continûment en une sphère, par exemple), via la relation d'Euler. Celle-ci impose la présence d'au moins 12 disinclinaisons "5", de charge topologique  $-1$  (c'est-à-dire des atomes avec 5 plus proches voisins), et ce à toute température, sur la sphère.

L'étude des défauts présente un intérêt majeur dans la physique des émulsions stabilisées par ajout de particules micrométriques (dites émulsions de Pickering). Ces dernières jouent alors le même rôle que nos particules à la surface de la sphère puisqu'elles sont adsorbées à une interface entre deux phases immiscibles. Toutefois, dans ces expériences, on s'est surtout concentré sur la répartition statique des défauts en structures complexes, et peu à la dynamique. C'est au contraire la dynamique qui nous intéressait en premier lieu dans ce travail car nous souhaitions analyser un lien entre dynamique vitreuse et défauts. Les observations faites dans notre système et dans les émulsions de Pickering rappellent également les structures mobiles observées à la surface de systèmes de nanoparticules à 3D.

Nous avons rappelé des résultats essentiels de la théorie élastique continue des défauts, de Nelson, Bowick et collaborateurs, qui prévoit notamment la formation de structures linéaires de défauts à  $T = 0$  qui émanent des 12 disinclinaisons en excès. Bien entendu, nous ne pouvions descendre à  $T = 0$  dans nos simulations mais nous avons malgré tout observé ce genre de structures, appelées "grain boundary scars". Nous avons montré que la fraction de défauts appartenant à ces structures augmentait lorsque  $T$  diminuait, et que la taille des structures était une fonction croissante de  $R/\sigma$ , ce dernier résultat confirmant une prédiction de la théorie élastique des défauts.

Nous avons étudié l'influence de  $T$  et  $R/\sigma$  sur le nombre total de défauts, la distribution du nombre de voisins ainsi que la taille des structures, et l'évolution du nombre de dislocations à basse température avec  $R/\sigma$ . Cette évolution est cohérente avec la théorie élastique des défauts et les propriétés des émulsions de Pickering.

Nous nous sommes aussi intéressés à la dynamique des défauts, localement et de façon plus globale. Les trajectoires individuelles sont liées à l'existence de défauts puisqu'une particule qui reste localisée est quasiment tout le temps dans un environnement hexatique, alors qu'une particule se déplaçant plus passe souvent par un changement du nombre de ses voisins. L'évolution du nombre de défauts au cours du temps dépend de la température, puisque dans le régime liquide elle est uniforme alors que le signal est plus complexe à basse température. Nous avons exposé deux scénarios possibles de relaxation du système par le biais de défauts et avons montré qu'aucun des deux n'était valide, bien que chacun conduise à un ajustement correct de la barrière d'énergie d'Arrhenius en fonction de  $R/\sigma$ .

L'un de ces scénarios suppose que la relaxation est dûe à la migration de dislocations individuelles entre grandes structures de défauts, à basse température, or en superposant un certain nombre de configurations sur un temps de l'ordre du temps de relaxation  $\tau$  nous voyons que les défauts restent localisés sur une structure, chacune étant séparée des autres structures par des régions hexatiques, d'autant plus grandes que  $R/\sigma$  est grand. Enfin, afin d'étudier la dynamique des défauts de façon globale et quantitative, nous avons introduit des "déplacements moyens pondérés" associés aux particules ayant 5, 6 ou 7 voisins. La définition n'est pas absolument triviale car les défauts

ne correspondent pas à des particules données : un défaut peut se "transférer" d'une particule à une autre. Par l'étude de ces déplacements moyens pondérés, nous avons montré que les défauts se déplaçaient nettement plus que les particules avec 6 voisins, et d'autant plus que  $T$  diminue et que  $R/\sigma$  augmente, ce qui est cohérent avec les résultats précédents. Cependant, le déplacement des particules avec 6 voisins n'est pas négligeable, même aux rayons les plus importants et aux températures les plus faibles. Il n'est donc pas possible d'expliquer la relaxation illustrée par l'évolution de  $F_s(k, t)$  uniquement en considérant les défauts seuls, bien que ces derniers contribuent fortement à la relaxation puisque celle-ci n'aurait pas lieu à basse température en l'absence de courbure et de défauts, sur le plan euclidien.

## V.5 Perspectives

Les liquides en géométrie sphérique à deux dimensions sont pertinents pour la physique des émulsions de Pickering, mais du point de vue de la transition vitreuse, le cas général concerne les liquides en dimension trois. Il serait donc intéressant de généraliser l'approche développée ici par l'imposition de courbure dans ce cas-là.

En partant de la sphère  $S^2$ , nous envisagions de généraliser l'étude à l'hypersphère  $S^3$ . Cette généralisation n'est pas triviale. Toutefois, notre algorithme de dynamique moléculaire est écrit en coordonnées cartésiennes, en raison de l'instabilité de la version écrite en coordonnées sphériques, et celui-ci se généralise sans problèmes à  $S^3$ , en ajoutant une coordonnée spatiale. Le calcul des fonctions statiques et dynamiques ne doit pas non plus poser problème. La difficulté réside plutôt dans l'étude des défauts. Quelle est en effet la nature des défauts sur  $S^3$ ? Les briques élémentaires comme les disinclinaisons dans l'ordre icosahédral sont a priori linéaires et on peut supposer qu'elles interagissent de façon beaucoup plus complexe que les disinclinaisons sur  $S^2$ , en s'entrelaçant par exemple. La question de la représentation des configurations du système et des défauts se pose aussi puisque  $S^3$  se plonge dans  $\mathbb{R}^4$ , il faudrait donc choisir des techniques de projection judicieuses afin de revenir dans  $\mathbb{R}^3$ .

Nous nous sommes concentrés sur la dynamique sur  $S^2$ , notamment en décidant d'étudier la MCT sphérique. L'étude de la MCT en géométrie hypersphérique serait d'ailleurs également intéressante mais assez complexe puisqu'il faudrait passer en coordonnées hypersphériques, qui sont beaucoup moins connues que les coordonnées sphériques (les propriétés des hyperharmoniques sphériques etc.).

En restant sur la sphère  $S^2$ , il pourrait être intéressant d'étudier plus en détails l'effet de l'ajout de défauts par introduction d'impuretés de tailles différentes des atomes du liquide.

Enfin, une continuation de ce travail de thèse pourrait s'inscrire dans un cadre expérimental. Il serait en effet extrêmement intéressant de construire des systèmes expérimentaux présentant les mêmes propriétés vitreuses que nous avons obtenues en simulation. Comme nous l'avons vu, de nombreuses études de systèmes à la surface d'une sphère ont été réalisées, mais le plus souvent il s'agissait d'étudier des propriétés statiques, et l'on pourrait envisager d'étudier également la dynamique vitreuse associée.

## Remerciements

Mes remerciements vont d'abord à ceux qui ont encadré ma thèse : Pascal Viot, mon directeur, et Gilles Tarjus. Constamment attentifs durant ces trois années, ils m'ont aidé à franchir l'un après l'autre les obstacles auxquels je me heurtais. Ces échanges m'ont permis de progresser tant sur le plan théorique que pour ce qui est des aspects numériques, pour lesquels le savoir et l'expérience de Pascal étaient déterminants. Gilles m'a lui aussi beaucoup aidé à approfondir les concepts et les théories en relation avec ce sujet difficile mais passionnant qu'est la transition vitreuse.

Ensuite, mes pensées vont à mes parents, Marie-Madeleine Jocelyne et Jovvna-Ánde qui, parallèlement à leur implication respective en recherche linguistique et en écriture littéraire, ont toujours encouragé mon intérêt pour les sciences "dures". Ils ne pouvaient pas m'expliquer le rôle des modèles à  $p$ -spins dans la description des liquides surfondus, mais leur soutien psychologique et leurs encouragements balisaient mon itinéraire.

Enfin je tiens à remercier tous les collègues et amis que j'ai pu côtoyer au LPTMC et dont une partie se sont déjà dispersés pour partir vers de nouvelles aventures : Julien, Tom, Axelle, Can, Carlo, Diane, Annie, Boris, Jean-Baptiste, Bertrand (mon cobureau), Liliane, Sylvie, Jean-François et les autres. Le lien social au sein du laboratoire jouait un rôle majeur dans notre motivation et notre bien-être à tous. En dehors du laboratoire, je pense aussi avec gratitude à ma grand-mère Jeanne-Carmen, octogénaire moderne et curieuse de sciences, et à mes amis, Arthur, Louis, Jean-Frédéric, Davy (mon "training-partner" en marathon), Simon, Jérôme, Timothée, Mélodie.

Puisse le produit individuel de cette recherche être jugé digne du soutien collectif multiple qui lui a permis d'exister.

Julien-Piera Vest, Paris, octobre 2015

# **Annexe A**

## **Articles**

## INVITED ARTICLE

### Dynamics of a monodisperse Lennard-Jones system on a sphere

Julien-Piera Vest\*, Gilles Tarjus and Pascal Viot

*Laboratoire de Physique Théorique de la Matière Condensée, UPMC, CNRS UMR 7600, Paris Cedex, France*

*(Received 28 January 2014; accepted 11 February 2014)*

We investigate by molecular dynamics simulation a system of  $N$  particles moving on the surface of a two-dimensional sphere and interacting by a Lennard-Jones potential. We detail the way to account for the changes brought by a nonzero curvature, both at a methodological and at a physical level. When compared to a two-dimensional Lennard-Jones liquid on the Euclidean plane, where a phase transition to an ordered hexagonal phase takes place, we find that the presence of excess defects imposed by the topology of the sphere frustrates the hexagonal order. We observe at high density a rapid increase of the relaxation time when the temperature is decreased, whereas in the same range of temperature the pair correlation function of the system evolves only moderately.

**Keywords:** curved interface; adsorbed fluid; topological defects

#### 1. Introduction

There are physical situations in which particles are irreversibly adsorbed to a substrate with a nonzero curvature and remain mobile on this substrate so that dense equilibrated phases can be formed. This may take place for instance on the wall of a porous material or the surface of a large solid particle [1,2], or else at an interface in an oil–water emulsion [3–9]. In such cases, the fluid is confined to a curved two-dimensional manifold. A simple example is that of a liquid layer on the surface of a spherical drop or particle. The curvature of the substrate, which is positive and constant for the sphere, influences the phase behaviour, the structure and the dynamics of the adsorbate. In the cases under consideration, the geometry is frozen, providing a background whose metric and topological characteristics affect the behaviour of the embedded fluids and solids, but with no feedback influence from the latter.

In addition to its relevance to physical problems, studying the properties of a system in curved space provides an extra control parameter (the Gaussian curvature) on top of the common thermodynamic parameters. This may prove interesting in several situations. For instance, in computer studies of models in the Euclidean space with the presence of long-range interactions and/or long-range spatial correlations between particles, boundary conditions matter and may lead to a subtle handling of the thermodynamic limit [10–14]. A possible alternative is then to implement instead ‘spherical boundary conditions’, which amount to considering the system on the surface of a sphere (or a hypersphere). The system is

now of finite extent but does not require boundary conditions as it is compact. The thermodynamic limit can then be achieved by increasing the radius of the sphere or hypersphere (then decreasing the curvature), which may prove more convenient than using boundary conditions directly in Euclidean space [15–18]. Another application of curved space is that it allows one to thwart crystallisation of simple fluids in two dimensions [19,20]. The hexagonal ordering which is prevalent in the Euclidean plane is indeed frustrated by curvature which introduces an irreducible density of topological defects and then opens the possibility of observing glassy behaviour [19,21–23]. (Frustrated local order and the relation between structural ordering and dynamics in the context of glass-forming systems are presently actively studied: see for instance [24–28].)

In this paper, we study by molecular dynamics simulation a monodisperse fluid of atoms confined on a surface of constant positive curvature, namely the surface of a sphere  $S^2$ , and we mainly focus on the dynamics of the system as a function of temperature. Some time ago, we investigated the same system on a two-dimensional manifold of constant negative curvature, namely the hyperbolic plane  $H^2$  [23,29,30]. Besides the sign of the curvature, the differences between  $S^2$  and  $H^2$  are that the former is of finite extent whereas the latter can be infinite and that contrary to  $S^2$ ,  $H^2$  cannot be embedded in three-dimensional Euclidean space and therefore lacks a direct physical realisation [31]. The comparison of the effects of positive versus negative curvature is nonetheless an interesting prospect.

\*Corresponding author. Email: [vest@lptmc.jussieu.fr](mailto:vest@lptmc.jussieu.fr)

## 2. Model and simulation method

We study the monodisperse Lennard-Jones model embedded in the two-dimensional surface of a sphere  $S_2$ . The pair interaction potential is

$$v(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (1)$$

where  $r$  is the geodesic distance between two atom centres on  $S_2$  and the interaction is truncated at a conventional cut-off distance of  $2.5\sigma$ . This choice of interaction depending on the geodesic distance is also known as the ‘curved line of force’ [32]. The units of mass, length, energy and time are  $m$ ,  $\sigma$ ,  $\epsilon$  and  $\sqrt{m\sigma^2/\epsilon}$ . Molecular dynamics simulations are done in the micro-canonical ensemble with constant number of particles  $N$ , volume  $V$  (actually, surface area) and energy  $E$ . Due to the spherical geometry, fixing  $V$  selects the radius  $R$  of the sphere  $S^2$ . We have chosen a reduced density  $\rho = 8R^2[1 - \cos(\frac{\sigma}{2R})](N/V) = (2N/\pi)[1 - \cos(\frac{\sigma}{2R})] = 0.92$ . (In flat space, i.e. when  $R \rightarrow \infty$ ,  $\rho = (N/V)\sigma^2$ , as commonly used.) The relevant dimensionless quantity measuring the relative radius of curvature is  $2R/\sigma$ , which at fixed  $\rho$  and  $R$  (or  $V$ ) is then determined by the number of particles  $N$ . In the present work, we have considered the case  $N = 1000$ , which corresponds to  $2R/\sigma \approx 18.6$ .

One first derives the equations of motion. The Lagrangian reads

$$L = \sum_{i=1}^N \frac{m\mathbf{v}_i^2}{2} - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} v(r_{ij}), \quad (2)$$

where  $\mathbf{v}_i$  is the velocity of the particle  $i$  and  $r_{ij}$  is the geodesic distance between particles  $i$  and  $j$ ,

$$r_{ij} = R \arccos \left( \frac{\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_j}{R^2} \right). \quad (3)$$

A first derivation of the equations of motion can be done by using spherical coordinates [15] (see Appendix). However, we have observed that the conservation of the total energy is not preserved at long time, due to the singular behaviour generated by the presence of particles in the vicinity of the poles [33].

Since particles are moving on the sphere, one has to add the holonomic constraints  $f_i(\mathbf{r}_i) = \mathbf{r}_i^2 - R^2 = 0$  for  $i = 1, \dots, N$ . By introducing  $N$  Lagrangian multipliers  $\alpha_i$ , one defines an extended Lagrangian [33,34] as

$$L^* = \sum_{i=1}^N \frac{m\mathbf{v}_i^2}{2} - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} v(r_{ij}) + \sum_{i=1}^N \alpha_i f_i(\mathbf{r}_i). \quad (4)$$

The Lagrange equations  $\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L^*}{\partial \mathbf{v}_i} \right) = \frac{\partial L^*}{\partial \mathbf{r}_i}$  then give

$$m\ddot{\mathbf{v}}_i = 2\alpha_i \mathbf{r}_i - \sum_{j \neq i} \frac{\partial v(r_{ij})}{\partial \mathbf{r}_i}. \quad (5)$$

After taking the scalar product of Equation (5) by  $\mathbf{r}_i$  and using the second time derivative of  $f(\mathbf{r}_i)$ , one obtains an explicit solution for the Lagrange multiplier,

$$\alpha_i = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{\partial v(r_{ij})}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \mathbf{r}_i - m \frac{\mathbf{v}_i^2}{2R^2}. \quad (6)$$

By using the vector identity of the double cross-product and inserting Equation (6) in Equation (5), one finally obtains

$$m\ddot{\mathbf{v}}_i = \frac{1}{R^2} \left[ -m\mathbf{v}_i^2 \mathbf{r}_i + \mathbf{r}_i \times \left( \mathbf{r}_i \times \sum_{j \neq i} \frac{\partial v(r_{ij})}{\partial \mathbf{r}_i(t)} \right) \right]. \quad (7)$$

It is convenient to express the equations of motions in terms of positions and angular velocities instead of positions and velocities. Denoting by  $\boldsymbol{\omega}_i$  the angular velocity of the particle  $i$ , one has

$$\mathbf{v}_i = \boldsymbol{\omega}_i \times \mathbf{r}_i \quad (8)$$

and the equations of motion become

$$m\dot{\boldsymbol{\omega}}_i = -\mathbf{r}_i \times \sum_{j \neq i} \frac{\partial v(r_{ij})}{\partial \mathbf{r}_i(t)}. \quad (9)$$

One can write a ‘velocity Verlet algorithm’ as follows. Let  $\Delta t$  be the time step. The angular velocity is updated as

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\omega}_i(t + \Delta t) &= \boldsymbol{\omega}_i(t) - \frac{\Delta t}{2m} \left( \mathbf{r}_i(t + \Delta t) \right. \\ &\times \sum_{j \neq i} \frac{\partial v(r_{ij})}{\partial \mathbf{r}_i}(t + \Delta t) + \mathbf{r}_i(t) \times \sum_{j \neq i} \frac{\partial v(r_{ij})}{\partial \mathbf{r}_i}(t) \left. \right). \end{aligned} \quad (10)$$

Through Equation (8) the position update is then given by

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_i(t + \Delta t) &= [1 + a(t, \Delta t)]\mathbf{r}_i(t) \\ &+ \Delta t \left( \boldsymbol{\omega}_i(t) + \frac{\Delta t}{2} \dot{\boldsymbol{\omega}}_i \right) \times \mathbf{r}_i, \end{aligned} \quad (11)$$

where  $a(t, \Delta t)$  is determined by enforcing the constraints  $\mathbf{r}_i^2(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i^2(t) = R^2$  [33,35].

One finally obtains that

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_i(t + \Delta t) &= \left( 1 - \left\| \Delta t \boldsymbol{\omega}_i(t) - \frac{\Delta t^2}{2m} \mathbf{r}_i(t) \times \sum_{j \neq i} \frac{\partial v(r_{ij})}{\partial \mathbf{r}_i}(t) \right\|^2 \right)^{1/2} \mathbf{r}_i(t) \\ &+ \left( \Delta t \boldsymbol{\omega}_i(t) - \frac{\Delta t^2}{2m} \mathbf{r}_i(t) \times \sum_{j \neq i} \frac{\partial v(r_{ij})}{\partial \mathbf{r}_i}(t) \right) \times \mathbf{r}_i(t). \end{aligned} \quad (12)$$

This algorithm can also be derived by using variational integrators [35]. From the latter formalism, one can check that this algorithm is symplectic and therefore conserves the volume of phase space.

For the initial configuration, particles are placed randomly on the sphere with the constraint that the distance between any pair of particles is always larger than  $0.85\sigma$ . In the early stage of the simulation, the velocities are rescaled in order that the mean kinetic energy becomes equal to a given temperature  $T$ .

### 3. Measured quantities

To characterise the structure of the system, we have computed the pair correlation function  $g(r)$ , where  $r$  is the geodesic distance between particle centres on the surface of the sphere (and is limited to  $\pi R$  due to the finiteness of the latter). The function  $g(r)$  on  $S^2$  is computed as in the Euclidean space from the density of particle centres at a distance between  $r$  and  $r + dr$  of a given particle and averaged over all the atoms of the system.

We have also studied the topological defects, disclinations and dislocations, which are defined with respect to an underlying hexagonal order. In two dimensions, these defects are point-like and can be defined at a microscopic level through a Voronoi construction or its dual, the Delaunay triangulation. These constructions allow one to uniquely determine the number of nearest neighbours of any given atom. A hexagonal or hexatic environment corresponds to six nearest neighbours and disclinations, which break bond-orientational order, appear as atoms with strictly less (positive disclination) or more (negative disclination) than six nearest neighbours. On the other hand, dislocations, which break translational order, appear as ‘neutral dipoles’ formed by a positive and a negative disclination. The Delaunay triangulation of the atomic configurations on  $S^2$  has been implemented with the Stripack library [36]. The computation of the triangulation scales as  $O(N \ln(N))$ .

Defects are quite generally induced by temperature, but in curved space, there is an additional source of them. The topology of the embedding space indeed constrains the density of defects. In two dimensions, this is immediately seen

from the Euler–Poincaré relation [20,21,31],

$$\frac{N}{6}(6 - \bar{z}) = \chi, \quad (13)$$

where  $\bar{z}$  is the mean coordination number of the atoms and  $\chi$  is the Euler characteristic of the surface, which is equal to 0 for the Euclidean plane and 2 for the sphere  $S^2$ . As a result, there must be an excess of atoms with less than six neighbours, i.e. of positive disclinations, in the latter. The minimum number of such defects is 12 disclinations of ‘topological charge’ +1 (12 atoms with five neighbours) in an otherwise sixfold coordinated medium, which then fulfils the constraint of Equation (13) [21].

To describe the dynamics, we have studied the mean distance travelled by the atoms and the self-intermediate scattering function. In Euclidean space, the latter is simply the Fourier transform of the self-part of the density–density time correlation function,

$$\begin{aligned} F_s(\mathbf{k}, t) &= \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \langle \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_j(0))) \rangle \\ &= \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \langle \cos(kr_j(0, t)) \rangle, \end{aligned} \quad (14)$$

where  $r_j(0, t)$  is the distance travelled by atom  $j$  during times 0 and  $t$ . The generalisation of this definition to spherical geometry is based on the appropriate extension of the Fourier transform and reads [31]

$$F_s(k, t) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \langle P_{kR} \left( \cos \left( \frac{r_j(0, t)}{R} \right) \right) \rangle, \quad (15)$$

where  $kR$  is an integer,  $P_n$  is the  $n$ th Legendre polynomial and  $r_j(0, t)$  the geodesic distance travelled by atom  $j$  between 0 and  $t$  on the surface of a sphere of radius  $R$ .

As we are interested by the structural relaxation associated with a local probe on the scale of the interatomic distance, we have taken  $k$  as the integer part of  $\pi/\sigma$  and we have extracted the relaxation time  $\tau$  as the time at which  $F_s(k, t)$  reaches 0.1.

### 4. Results

The pair correlation function  $g(r)$  is displayed for several temperatures in Figure 1. We show the result for the Lennard-Jones system both on the sphere  $S^2$  with  $N = 1000$  atoms (top) and on the Euclidean plane  $E^2$  (bottom). The liquid becomes more structured as temperature decreases but on  $S^2$  it never develops sustained oscillations at long range, which would be characteristic of true crystalline order (see also [37,38]). This is to be contrasted with the

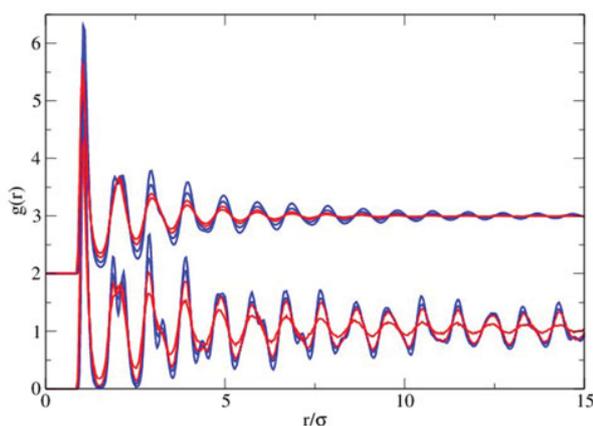


Figure 1. Pair correlation function  $g(r)$  as a function of the (geodesic) distance  $r$  for a Lennard-Jones system of 1000 particles at a reduced density  $\rho = 0.92$  and for temperatures  $T$  from 2 and 1.5 (red) down to 1.2 and 0.8 (blue). The top curves are for the sphere  $S^2$  (results shifted by a step of 2) and the bottom curves are for the Euclidean plane  $E^2$  with periodic boundary conditions. The crystallisation temperature in the Euclidean plane is around 1.3.

behaviour of  $g(r)$  on the Euclidean plane, for which oscillations at low temperature are much more pronounced and signal the establishment of a crystalline-like phase. (For an illustration of the phase diagram of the Lennard-Jones system on the Euclidean plane, see [39,40].)

The absence of perfect long-range order can be visualised by looking at typical atomic configurations with a colour code to highlight the topological defects. This is shown in Figure 2 where grey atoms correspond to a six-fold (hexatic or hexagonal) environment, while red and blue atoms respectively correspond to fivefold and sevenfold environments, i.e. to positive and negative disclinations of unit

topological charge. At high temperature, above the freezing temperature in the Euclidean plane, many defects are present and scattered all over the system (Figure 2(a)). As one cools the system, these thermal defects progressively disappear (Figure 2(b)) and at low temperature one essentially observes strings of defects, which have been called grain ‘boundary scars’ [21] and experimentally observed [5,9]. There are exactly 12 of them, which are formed of dislocations (red–blue pairs) attached to an excess positive (red) disclination. At the temperature  $T = 0.5$  (Figure 2(c)), there are still a few isolated thermal dislocations that should disappear at still lower temperature. These defects, disclinations, dislocations and grain boundary scars disrupt the hexatic and hexagonal order of the system, which explains the form of the pair correlation function discussed above.

Turning now to the dynamics, we display the self-intermediate scattering function  $F_s(k, t)$  in Figure 3 and the mean travelled geodesic distance  $\langle r(0, t) \rangle$  in Figure 4, both being plotted versus the logarithm of the time and for different temperatures. (Note that we plot the geodesic distance travelled by an atom and not its displacement which is of course zero on average.) A clear slowing down of the dynamics is seen as one cools the system: this is illustrated in Figure 5 where we display the evolution of the relaxation time on an Arrhenius plot. For temperatures below the freezing temperature in the Euclidean plane  $T^* \approx 1.3$ , a shoulder develops in the self-intermediate scattering function and in the mean travelled geodesic distance. This shoulder indicates that relaxation begins to proceed in two regimes separated by a growing plateau region where not much relaxation takes place. Such a feature is characteristic of ‘glassy’ dynamics and should be further investigated along the lines of previous work in the hyperbolic plane [23,30].

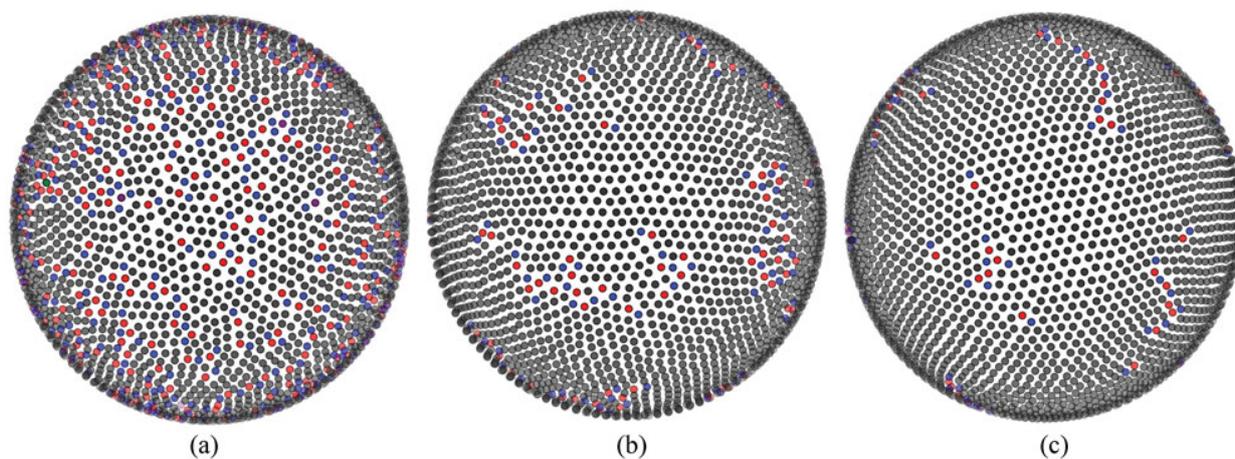


Figure 2. Typical atomic configurations at different temperatures: (a)  $T = 2$ , (b)  $T = 1$  and (c)  $T = 0.5$ . Red particles correspond to seven neighbours (negative disclination), blue particles to five neighbours (positive disclination) and grey particles to six neighbours.

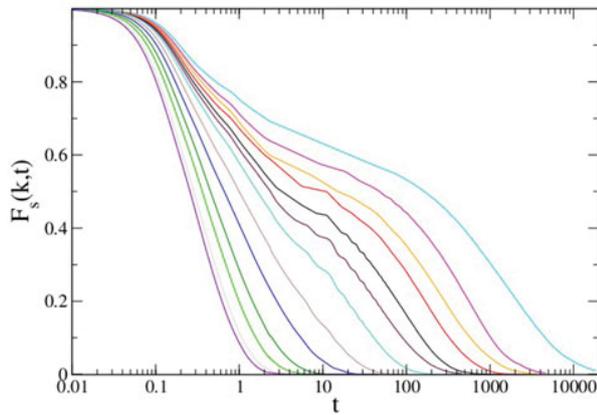


Figure 3. Linear-log plot of the self-intermediate scattering function  $F_s(k, t)$  of a Lennard-Jones system of 1000 particles on  $S^2$  at a reduced density  $\rho = 0.92$  for various temperatures  $T = 3, 2.5, 2, 1.6, 1.2, 1, 0.8, 0.7, 0.6, 0.55, 0.5, 0.4$  (from left to right).

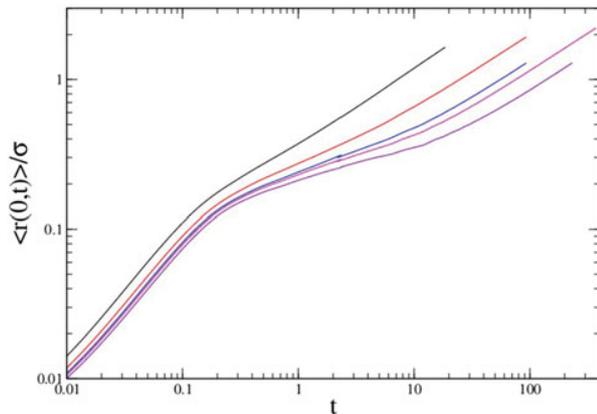


Figure 4. Mean geodesic distance  $\langle r(0, t) \rangle$  travelled by an atom versus time for a Lennard-Jones system of 1000 particles on  $S^2$  at a reduced density  $\rho = 0.92$  and various temperatures  $T = 2, 1.6, 1.2, 0.9, 0.8$  (from top to bottom).

## 5. Conclusion

We have investigated the structure and the dynamics of a simple atomic fluid confined to the surface of a sphere. Such a system is relevant both for describing experimental realizations of colloidal particles adsorbed on a spherical substrate and for studying the role of curvature-induced frustration on the slowing down of the dynamics in liquids. For this work, we have developed a molecular dynamics algorithm that allows one to generate particle trajectories in a spherical geometry and we have adapted the tools familiar to studies of liquids in Euclidean space to curved space. The first results show that cooling the system slows down the dynamics with features that resemble those seen in glass-forming liquids and that in place of crystallisation to a hexagonal ordered phase (technically, a quasi-long-ranged ordered phase, in two dimensions) the system forms at low temperature patches of hexagonal order disrupted

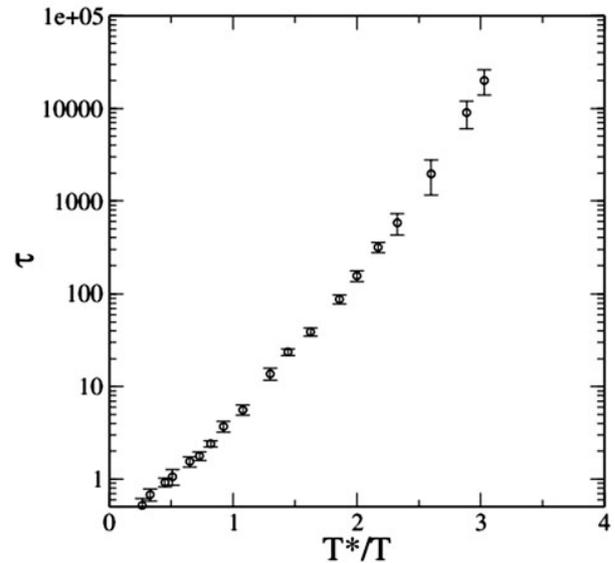


Figure 5. Arrhenius plot of the relaxation time  $\tau$  versus the reduced inverse temperature  $T^*/T$ , where  $T^* \approx 1.3$  is an estimate of the temperature at which ordering in a hexagonal phase takes place in the Euclidean plane. The parameters are the same as in Figure 3.

by strings of topological defects known as grain boundary scars. Future work will involve investigating the effect of the curvature of the substrate, i.e. the radius of the sphere compared to the radius of the particle, on the structure and the dynamics of the liquid.

## Acknowledgements

We would like to dedicate this paper to our colleague and friend Pierre Turq for this special issue celebrating his contribution to statistical mechanics. We thank F. Sausset for useful discussions and input.

## References

- [1] B. Vincent, C.A. Young, and T.F. Tadros, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **76**, 665 (1980).
- [2] F.K. Hansen and E. Matijevic, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **76**, 1240 (1980).
- [3] R. Aveyard, B.P. Binks, and J.H. Clint, *Adv. Colloid Interface Sci.* **100–102**, 503 (2003).
- [4] S. Tarimala and L.L. Dai, *Langmuir* **20** (9), 3492–3494 (2004).
- [5] A.R. Bausch, M.J. Bowick, A. Cacciuto, A.D. Dinsmore, M.F. Hsu, D.R. Nelson, M.G. Nikolaides, A. Travesset, and D.A. Weitz, *Science* **299** (5613), 1716–1718 (2003).
- [6] P. Lipowsky, M.J. Bowick, J.H. Meinke, D.R. Nelson, and A.R. Bausch, *Nat. Mater.* **4** (5), 407–411 (2005).
- [7] W.T.M. Irvine, V. Vitelli, and P.M. Chaikin, *Nature* **468** (7326), 947–951 (2010).
- [8] M.E. Leunissen, A. van Blaaderen, A.D. Hollingsworth, M.T. Sullivan, and P.M. Chaikin, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **104** (8), 2585–2590 (2007).
- [9] W.T.M. Irvine, M.J. Bowick, and P.M. Chaikin, *Nat. Mater.* **11** (11), 948–951 (2012).

- [10] K.W. Kratky, *J. Comput. Phys.* **37** (2), 205–217 (1980).  
 [11] J.M. Caillol and D. Levesque, *J. Chem. Phys.* **94** (1), 597–607 (1991).  
 [12] J.P. Hansen, D. Levesque, and J.J. Weis, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 979 (1979).  
 [13] J.M. Caillol, *J. Chem. Phys.* **96** (2), 1455–1476 (1992).  
 [14] J.M. Caillol, *J. Chem. Phys.* **111** (14), 6528–6537 (1999).  
 [15] A. Perez-Garrido and M.A. Moore, *Phys. Rev. B* **58**, 9677 (1998).  
 [16] M.A. Moore and A. Perez-Garrido, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4078 (1999).  
 [17] M.P. Allen and D.J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids* (Oxford University Press, Oxford, 1989).  
 [18] S. Prestipino, C. Speranza, and P.V. Giaquinta, *Soft Matter* **8**, 11708 (2012).  
 [19] D.R. Nelson, *Defects and Geometry in Condensed Matter Physics* (Cambridge University Press, Cambridge, 2002).  
 [20] M.J. Bowick and A. Travesset, *Phys. Rep.* **344** (4–6), 255–308 (2001).  
 [21] M.J. Bowick, D.R. Nelson, and A. Travesset, *Phys. Rev. B* **62** (13), 8738–8751 (2000).  
 [22] G. Tarjus, S.A. Kivelson, Z. Nussinov, and P. Viot, *J. Phys.* **17** (50), R1145–R1182 (2005).  
 [23] F. Sausset, G. Tarjus, and P. Viot, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 155701 (2008).  
 [24] B. Charbonneau, P. Charbonneau, and G. Tarjus, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 035701 (2012).  
 [25] A. Hirata, L.J. Kang, T. Fujita, B. Klumov, K. Matsue, M. Kotani, A.R. Yavari, and M.W. Chen, *Science* **341** (6144), 376–379 (2013).  
 [26] T. Speck, A. Malins, and C.P. Royall, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 195703 (2012).  
 [27] H. Tanaka, *J. Phys.* **23**, 284115 (2011).  
 [28] R. Soklaski, Z. Nussinov, Z. Markow, K.F. Kelton, and L. Yang, *Phys. Rev. B* **87**, 184203 (2013).  
 [29] F. Sausset, G. Tarjus, and D.R. Nelson, *Phys. Rev. E* **81**, 031504 (2010).  
 [30] F. Sausset and G. Tarjus, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 065701 (2010).  
 [31] G. Tarjus, F. Sausset, and P. Viot, *Adv. Chem. Phys.* **148**, 251 (2012).  
 [32] A.J. Post and E.D. Glandt, *J. Chem. Phys.* **85** (12), 7349–7358 (1986).  
 [33] J.P. Ryckaert, G. Ciccotti, and H.J. Berendsen, *J. Comput. Phys.* **23** (3), 327–341 (1977).  
 [34] S. Leeuw, J. Perram, and H. Petersen, *J. Stat. Phys.* **61** (5–6), 1203–1221 (1990).  
 [35] T. Lee, M. Leok, and N.H. McClamroch, *Int. J. Numer. Methods Eng.* **79** 1147 (2009).  
 [36] R.J. Renka, *ACM Trans. Math. Software* **23** (3), 416–434 (1997).  
 [37] S. Prestipino-Giarritta, M. Ferrario, and P. Giaquinta, *Phys. A* **187** (34), 456–474 (1992).

- [38] S. Prestipino-Giarritta, M. Ferrario, and P. Giaquinta, *Phys. A* **201** (4), 649–665 (1993).  
 [39] J.A. Barker, D. Henderson, and F.F. Abraham, *Phys. A* **106** (1–2), 226–238 (1981).  
 [40] A.Z. Patashinski, R. Orlik, A.C. Mitus, B.A. Grzybowski, and M.A. Ratner, *J. Phys. Chem. C* **114** (48), 20749–20755 (2010).

### Appendix 1. Spherical coordinates

By using the spherical coordinates, the number of degrees of freedom for a point on  $S^2$  matches the number of coordinates. The velocity of particle  $i$  has two nonzero components:  $v_\theta = R\dot{\theta}$ ,  $v_\phi = R\sin(\theta)\dot{\phi}$ . The Lagrangian of the system is then given by

$$L = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m R^2 (\dot{\theta}_i^2 + \sin^2 \theta_i \dot{\phi}_i^2) - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} v(r_{ij}), \quad (\text{A1})$$

where  $r_{ij}$ , which is the distance between particle  $i$  at position  $(\theta_i, \phi_i)$  and particle  $j$  at position  $(\theta_j, \phi_j)$ , is given by

$$r_{ij} = R \arccos(\cos \theta_i \cos \theta_j + \sin \theta_i \sin \theta_j \cos(\phi_i - \phi_j)). \quad (\text{A2})$$

The Lagrange equations read

$$m R^2 \frac{d^2 \theta_i}{dt^2} = m R^2 \sin(\theta_i) \cos(\theta_i) \left( \frac{d\phi_i}{dt} \right)^2 + F_{\theta_i}(t), \quad (\text{A3})$$

$$m R^2 \left( \sin(\theta_i) \frac{d^2 \phi_i}{dt^2} + 2 \cos(\theta_i) \frac{d\phi_i}{dt} \frac{d\theta_i}{dt} \right) = F_{\phi_i}(t), \quad (\text{A4})$$

with

$$F_{\theta_i}(t) = \sum_{j \neq i} A(r_{ij}) [\sin(\theta_i) \cos(\theta_j) - \cos(\theta_i) \sin(\theta_j) \cos(\phi_i - \phi_j)], \quad (\text{A5})$$

$$F_{\phi_i}(t) = \sum_{j \neq i} A(r_{ij}) \sin(\theta_j) \sin(\phi_i - \phi_j), \quad (\text{A6})$$

and

$$A(r_{ij}) = \frac{24\epsilon}{\sigma} \left[ 2 \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{13} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^7 \right] \frac{R}{\sin(r_{ij}/R)}. \quad (\text{A7})$$

We note that [15] used a Verlet velocity algorithm in the framework of the spherical coordinates on  $S^2$ . However, we found that it is unstable for large system sizes and long times.

## Mode-coupling approach for the slow dynamics of a liquid on a spherical substrate

Julien-Piera Vest, Gilles Tarjus, and Pascal Viot

Laboratoire de Physique Théorique de la Matière Condensée, CNRS UMR 7600, UPMC, Sorbonne-Universités, 4, place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France

(Received 9 June 2015; accepted 31 July 2015; published online 25 August 2015)

We study the dynamics of a one-component liquid constrained on a spherical substrate, a 2-sphere, and investigate how the mode-coupling theory (MCT) can describe the new features brought by the presence of curvature. To this end we have derived the MCT equations in a spherical geometry. We find that, as seen from the MCT, the slow dynamics of liquids in curved space at low temperature does not qualitatively differ from that of glass-forming liquids in Euclidean space. The MCT predicts the right trend for the evolution of the relaxation slowdown with curvature but is dramatically off at a quantitative level. © 2015 AIP Publishing LLC. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4928513>]

### I. INTRODUCTION

What is the influence of the curvature of space on the dynamics of a fluid? This question arises in several physical situations, such as colloidal assemblies on droplets in particle-stabilized (Pickering) emulsions<sup>1–8</sup> or fluid monolayers adsorbed on large solid particles.<sup>9,10</sup> According to the frustration-based theory of glass-forming liquids,<sup>11,12</sup> depending on the dimension of space and the nature of the liquid, curvature may induce or release “geometric frustration” and therefore affect the ability to form glassy phases and the slowdown of relaxation. For spherical particles in 2 dimensions, hexagonal or hexatic 6-fold order is prevalent in flat (Euclidean) space, and a constant nonzero curvature thwarts the long-range or quasi-long-range ordering by forcing in an irreducible density of topological defects.<sup>11–18</sup> At high density and/or low temperature, the particle configurations then consist of a hexatic background interrupted by topological defects in the form of finite-length strings known as “grain boundary scars.”<sup>3–6,13,14,16</sup> Correspondingly, there is a strong slowing down of the dynamics as one lowers the temperature or increases the density. One may wonder if this dynamical slowdown is similar or not to that of conventional glass-forming liquids?

Here, we address these questions through a study of the dynamics of a one-component atomic liquid embedded in a 2-sphere, i.e., a surface of constant positive curvature, by molecular dynamics simulation and the mode-coupling theory (MCT). The MCT of glass formation was developed in the mid-80s in the context of the theory of simple liquids.<sup>19,20</sup> In its canonical version, the MCT predicts the dynamics of a system from the mere knowledge of the static pair correlation function or static structure factor. It is a mean-field-like theory of the glass transition which predicts a dynamical, ergodic to nonergodic, transition that is not observed in real glass-formers in finite dimensions where it is (at best) replaced by a crossover. Due to the absence of singularity in finite dimensions, the predictions are not quantitatively accurate ( $T_c$  is typically overestimated by a factor of 2 in simple glass-forming systems). Nonetheless, the MCT appears to correctly capture the observed trends of

the dynamics in physical situations where a significant change in the static structure factor is encountered, as, e.g., in attractive colloids and other soft-matter systems.<sup>21–24</sup>

The points we have therefore investigated within a generalization of the MCT for a spherical geometry are the following.

- (1) Is the predicted dynamical transition governed by a different type of singularity than that found for standard glass-forming liquids? For instance, it has been predicted that glass-forming liquids confined in disordered porous media may display within the MCT, depending on the model parameters, a continuous (A-type) transition different from the discontinuous (B-type) one observed in bulk glass-formers.<sup>25</sup> Is a similar phenomenon encountered for particles on a sphere due to specificities of the kinetics of the grain boundary scars moving in a random and slower evolving hexatic environment?
- (2) Is the MCT able to predict the variation of the slowing down of relaxation with curvature? To make the comparison more quantitative, we have carried out Molecular Dynamics simulations of a model one-component liquid on  $S^2$  with several values of the curvature, parametrized by the ratio of the radius of the embedding sphere over the particle diameter, and we have fitted the numerical data according to MCT predictions.

We find that the MCT singularity on  $S^2$  is actually of the same type as that in Euclidean space. Thus, as seen from the MCT, there is nothing special about glass formation in curved space, which makes liquids in curved space *bona fide* models for studying the generic features of the glass transition. As for the answer to the second question, we conclude that the MCT predicts the right trend, with the slowdown becoming more marked as curvature is reduced. However, the effect is found to be much too weak when compared to the simulation data. This is another example<sup>26</sup> where the MCT is unable to properly amplify the small changes seen in the static pair structure to describe the observed strong differences in dynamics.

## II. A SIMPLE GLASS-FORMING LIQUID ON A SPHERE

### A. Model and simulation

We consider a monodisperse fluid of  $N$  atoms interacting through a pairwise Lennard-Jones potential and embedded either in a 2-sphere (the surface of a 3-dimensional “ball”) or in the Euclidean plane  $E^2$ . The pair interaction potential is given by

$$v(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (1)$$

where  $r$  is the geodesic distance between two atom centers. The interaction is truncated at a conventional cutoff distance of  $2.5\sigma$ . On a 2-sphere  $S^2$  ( $S^2$  usually refers to the 2-sphere of radius unity but we extend the notation to a sphere of any radius  $R$ ), this interaction is also known as the “curved line of force.”<sup>9</sup> The units of mass, length, energy, and time are  $m$ ,  $\sigma$ ,  $\epsilon$ , and  $\sqrt{m\sigma^2/\epsilon}$ . On the surface of a sphere of radius  $R$ , the reduced density is fixed by the number of particles and the ratio  $R/\sigma$ , which represents a dimensionless radius of curvature, as

$$\tilde{\rho} = \frac{2N}{\pi} \left( 1 - \cos \left( \frac{\sigma}{2R} \right) \right). \quad (2)$$

In the Euclidean (flat) limit,  $R \rightarrow \infty$ , one then recovers the conventional reduced density,  $\tilde{\rho} \rightarrow (N/V)\sigma^2$ , where  $V$  is the volume (actually, the area) of the system.

For studying the dynamics of the fluid on the sphere, it is convenient to view each particle as a 3-dimensional rotator rigidly linked to the center of the sphere so that it is constrained to move at a fixed distance  $R$  of this center. The Hamiltonian is then

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{m\omega_i^2}{2mR^2} - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} v(r_{ij}), \quad (3)$$

where  $\omega_i$  is the angular velocity of the rotator  $i$ , and the associated equations of motion read

$$m\dot{\omega}_i = -\mathbf{r}_i \times \sum_{j \neq i} \partial_{\mathbf{r}_i} v(r_{ij}), \quad (4)$$

with  $r_{ij}$  the geodesic distance between rotators  $i$  and  $j$ .

A molecular dynamics simulation can then be implemented via a “velocity Verlet algorithm,” with an update of the angular velocities for a time step  $\Delta t$  according to<sup>27</sup>

$$\begin{aligned} \omega_i(t + \Delta t) = & \omega_i(t) - \frac{\Delta t}{2m} \left[ \mathbf{r}_i(t + \Delta t) \times \sum_{j \neq i} \partial_{\mathbf{r}_i} v(r_{ij})(t + \Delta t) \right. \\ & \left. + \mathbf{r}_i(t) \times \sum_{j \neq i} \partial_{\mathbf{r}_i} v(r_{ij})(t) \right] \end{aligned} \quad (5)$$

and, by using  $\mathbf{v}_i = \omega_i \times \mathbf{r}_i$ , an update of the positions as

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = [1 + a(t, \Delta t)]\mathbf{r}_i(t) + \Delta t \left[ \omega_i(t) + \frac{\Delta t}{2} \dot{\omega}_i \right] \times \mathbf{r}_i, \quad (6)$$

where  $a(t, \Delta t)$  is determined by enforcing the constraints  $\mathbf{r}_i^2(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i^2(t) = R^2$ .<sup>28,29</sup> See Ref. 27 for more details.

For illustration, we have studied systems at a reduced density  $\tilde{\rho} = 0.92$  for a range of temperature  $T$  and of ratio  $R/\sigma$ . For the spherical geometry, initial configurations consist of particles placed randomly on  $S^2$  such that the distance between any pair of particles is always larger than  $0.85\sigma$ . In the first

stage of the simulation, the velocities are often rescaled in order that the mean kinetic energy becomes equal to the chosen temperature  $T$ . For the Euclidean geometry, we have used a rectangular cell of aspect ratio equal to  $2/\sqrt{3}$  with periodic boundary conditions to minimize the number of topological defects. The initial configuration is then taken as a triangular lattice. As for  $S^2$ , the velocities are rescaled in the early stage of the simulation in order to enforce that the system stays at a given temperature  $T$ .

### B. Structure and dynamics

We have characterized the structure and the dynamics of the system by computing two quantities, the static structure factor  $S(k)$  and the self-intermediate scattering function  $F_s(k, t)$ . (Other observables are considered and described in a previous paper.<sup>27</sup>) In  $S^2$ , the static structure factor is expressed as (see also Appendix A for details)

$$S(k) = \frac{1}{N} \sum_{i,j} \left\langle P_k \left( \cos \left( \frac{r_{ij}}{R} \right) \right) \right\rangle, \quad (7)$$

where  $k$  is an integer,  $P_k$  is the  $k$ th Legendre polynomial, and  $r_{ij}$  is the geodesic distance between atoms  $i$  and  $j$ . The self-intermediate scattering function is given by<sup>18</sup>

$$F_s(k, t) = \frac{1}{N} \sum_j \left\langle P_k \left( \cos \left( \frac{r_j(0, t)}{R} \right) \right) \right\rangle, \quad (8)$$

where  $r_j(0, t)$  is the geodesic distance traveled by atom  $j$  between times 0 and  $t$ .

The static structure factor is the necessary input for the MCT equations. We have obtained it from molecular dynamics simulation for different system sizes,  $N = 1000, 2000, 4000$ , and  $12000$ , on  $S^2$ . For the fixed chosen reduced density  $\tilde{\rho} = 0.92$ , these sizes correspond to an increasing reduced radius of curvature,  $R/\sigma \simeq 9.3, 13.2, 18.5$ , and  $32.3$ . Note that the chosen system sizes with  $N \geq 1000$  are large enough to avoid trivial finite-size effects that are unrelated to curvature and would be already present in the Euclidean plane. In addition, we have also studied the one-component liquid on the Euclidean plane, above and near the ordering transition. In this case, we have used systems that are sufficiently large, up to  $14400$ , so that the static pair correlation function reaches its asymptotic value for a distance less than half the linear size of the simulation cell at the temperature studied.

In Fig. 1, we display the effect of the temperature at constant curvature (a) and the effect of curvature at constant temperature (b) on the static structure factor. As can be seen, the variation is modest and unremarkable in all cases. The main variation appears through the value of the first peak, especially when varying curvature at fixed temperature. Correspondingly, a change in the (split) second peak is also observed.

We illustrate in Fig. 2 the evolution with temperature of the self-intermediate scattering function  $F_s(k, t)$ , for  $k$  corresponding to the typical interatomic distance, in the case  $R/\sigma = 18.5$ . With decreasing temperature, one can see the gradual change from a simple exponential decay to a more stretched, two-step-like, decay. However, in the range of temperature under study, there is no well-defined plateau in the scattering

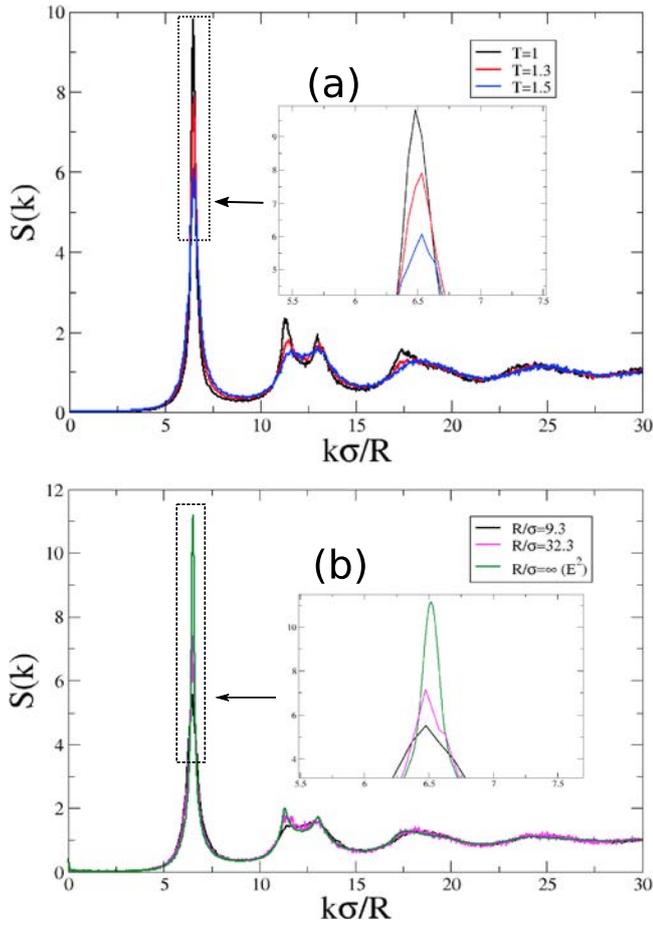


FIG. 1. Static structure factors  $S(k)$  of the one-component Lennard-Jones liquid in 2-dimensional space versus the reduced wavenumber  $k\sigma/R$ . (a) Effect of temperature at a constant curvature  $R/\sigma = 18.5$ :  $T = 1, 1.3$  and  $1.5$ . (b) Effect of curvature at constant temperature  $T = 1.45$ :  $R/\sigma = 9.3, R/\sigma = 32.3$  and Euclidean case (in this case, the data are plotted versus  $k\sigma$  where  $k$  is the wavevector modulus). In all cases the reduced density is  $\bar{\rho} = 0.92$ . The insets show a zoom in on the first peak.

function. Fig. 3 shows the relaxation time  $\tau$  as a function of  $1/T$  for a given curvature,  $R/\sigma = 18.5$ , and as a function of curvature for a given temperature,  $T = 0.9$  ( $\tau$  is defined from  $F_s(k, \tau) = 0.1$ ). As expected, curvature thwarts crystallization

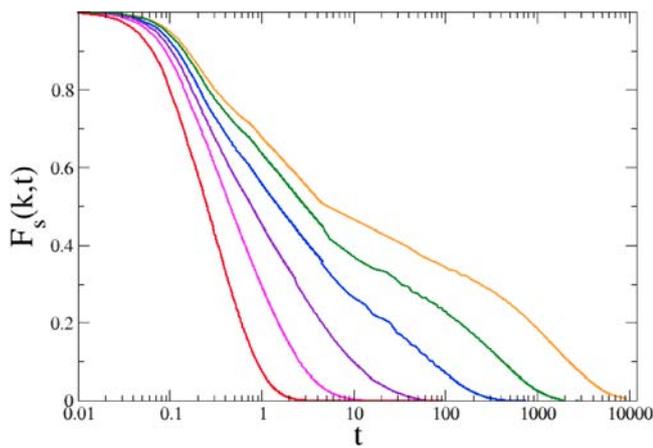


FIG. 2. Self-intermediate scattering function  $F_s(k, t)$  versus time on a log-linear plot for  $R/\sigma = 18.5$ . The temperature varies from  $T = 3$  (left curve) down to  $T = 0.6$  (right curve).

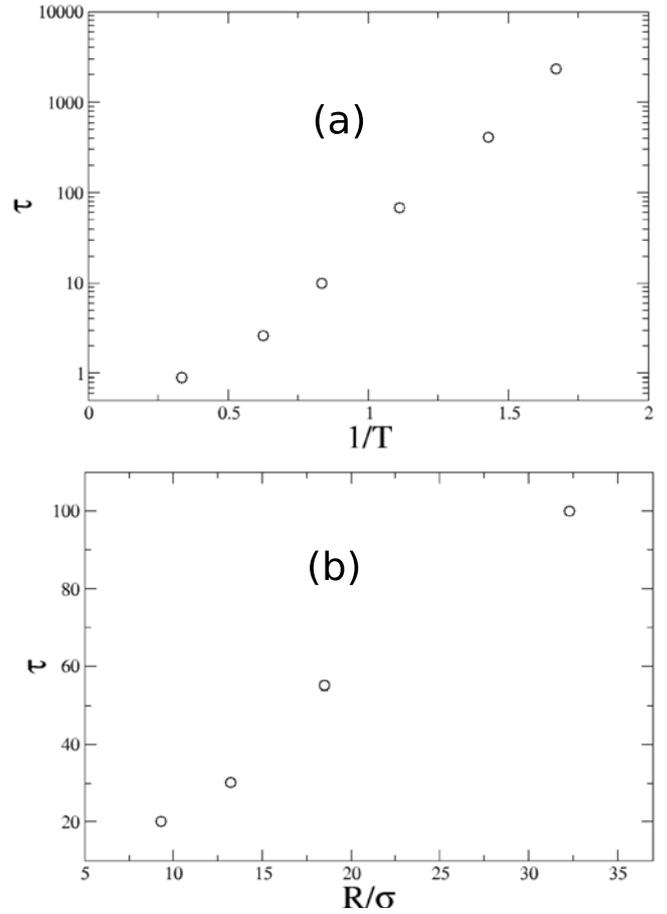


FIG. 3. (a) Arrhenius plot of the relaxation time  $\tau$  versus  $1/T$  for  $R/\sigma = 18.5$ . (b) Variation with curvature of the relaxation time for a fixed temperature  $T = 0.9$ . Note the difference in scale for the  $y$ -axis in the two plots.

and the systems remains liquid down to temperatures below the ordering transition in the Euclidean plane (which is around  $1.3 - 1.4$ ). One also finds, as already observed for a liquid in a surface of constant negative curvature,<sup>15-17</sup> that the relaxation time increases with decreasing curvature, i.e., with increasing  $R/\sigma$ .

### III. MODE COUPLING THEORY IN SPHERICAL GEOMETRY

#### A. Preliminaries

To derive the generalization of the MCT equations for a liquid embedded in a 2-sphere, we repeat the steps of the derivation in Euclidean space and introduce the appropriate changes associated with the positive curvature.

For a monodisperse system on  $S^2$ , the microscopic density  $\rho(\Omega)$  is defined as

$$\begin{aligned} \rho(\Omega = (\theta, \phi)) &= \sum_{i=1}^N \frac{1}{R^2} \delta(\Omega - \Omega_i) \\ &= \sum_{i=1}^N \frac{1}{R^2 \sin \theta_i} \delta(\theta - \theta_i) \delta(\phi - \phi_i), \end{aligned} \quad (9)$$

where  $\theta$  and  $\phi$  are the azimuthal and polar angles, respectively. By using Eq. (A1), the Fourier transform  $\rho_{k,l}$  of the density

reads

$$\rho_{k,l} = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \sum_{i=1}^N Y_{k,l}^*(\theta_i, \phi_i), \quad (10)$$

where  $k$  and  $l$  are integers such that  $k \geq 0$  and  $-k \leq l \leq k$ , and  $Y_{k,l}^*$  is (the complex conjugate of) a spherical harmonics (see [Appendix A](#)). The dynamic structure factor is defined from the density fluctuations  $\delta\rho = \rho - \langle\rho\rangle$  as

$$F(k,t) = \frac{1}{N} \sum_{l=-k}^k \langle \delta\rho_{k,l}^*(0) \delta\rho_{k,l}(t) \rangle, \quad (11)$$

where the bracket denotes the thermal average. Because of the homogeneity of the system,  $\langle \delta\rho_{k,l}^*(0) \delta\rho_{k,l}(t) \rangle = \langle \delta\rho_{k,0}^*(0) \delta\rho_{k,0}(t) \rangle$  and

$$F(k,t) = \frac{2k+1}{N} \langle \delta\rho_{k,0}^*(0) \delta\rho_{k,0}(t) \rangle. \quad (12)$$

At time  $t = 0$ , the above function reduces to the static structure factor,  $F(k,t=0) = S(k) = 4\pi/N \sum_{i,j} \langle Y_{k,0}(\Omega_i) Y_{k,0}(\Omega_j) \rangle$  [which coincides with Eq. (7)].

The MCT starts with a generalized Langevin equation for the Fourier components of the density and their time derivative. One first defines the vector  $A_{k,l} = \begin{pmatrix} \delta\rho_{k,l} \\ -i\delta\dot{\rho}_{k,l} \end{pmatrix}$  and the associated correlation matrix  $C_{k,l}(t) = \langle A_{k,l}^*(0) A_{k,l}(t)^T \rangle$ . Because of the space homogeneity,  $C_{k,l}(t) = C_{k,0}(t) \equiv C_k(t)$  and

$$C_k(t) = \begin{pmatrix} \frac{NF(k,t)}{2k+1} & \frac{N}{2k+1} \dot{F}(k,t) \\ -\frac{N}{2k+1} \dot{F}(k,t) & \langle \delta\rho_{k,0}^*(0) \delta\dot{\rho}_{k,0}(t) \rangle \end{pmatrix}, \quad (13)$$

where a dot indicates a time derivative.

By using the projection-operator technique, the evolution equation for the correlation matrix can be cast in the form of a generalized Langevin equation,<sup>30</sup> from which it is easy to derive the following equation for the normalized dynamic structure factor  $f(k,t) = F(k,t)/S(k)$ :

$$\begin{aligned} \dot{f}(k,t) + \frac{4\pi k_B T}{mV} \frac{k(k+1)}{S(k)} f(k,t) \\ + \int_0^t dt' K(k,t-t') \dot{f}(k,t') = 0, \end{aligned} \quad (14)$$

where  $V = 4\pi R^2$  is the surface area of the sphere, the memory function  $K(k,t)$  is defined as

$$K(k,t) = \frac{m}{4\pi\rho k_B T k(k+1)} \langle R_k^*(0) R_k(t) \rangle \quad (15)$$

and the so-called ‘‘random force’’  $R_k(t)$  is given by

$$R_k(t) = e^{i(1-\mathcal{P})\mathcal{L}t} R_k(0), \quad (16)$$

with  $\mathcal{P}$  the projection operator onto  $A_k(0)$ ,  $i\mathcal{L}$  the Liouville operator, and

$$R_k(0) = \sqrt{2k+1} \left[ \delta\dot{\rho}_{k,0}(0) + \frac{4\pi k_B T}{mV} \frac{k(k+1)}{S(k)} \delta\rho_{k,0}(0) \right]. \quad (17)$$

## B. Mode-coupling approximation

The above generalized Langevin equation is exact but purely formal. The MCT of glass-forming liquids consists of

the following approximations: (i) One only retains in the dynamics of the random force the contribution of bilinear combinations of the density fluctuations; (ii) the operator  $e^{i(1-\mathcal{P})\mathcal{L}t}$  is replaced by  $\mathcal{P}_2 e^{i\mathcal{L}t} \mathcal{P}_2$  where  $\mathcal{P}_2$  is a projection operator defined for any variable  $X$  as

$$\mathcal{P}_2 X = \sum_{\mathbf{k}_1 \neq \mathbf{k}_2^*} \sum_{\mathbf{k}_3 \neq \mathbf{k}_4^*} B_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} \left[ \langle B^* B \rangle^{-1} \right]_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3 \mathbf{k}_4} \langle B_{\mathbf{k}_3 \mathbf{k}_4}^* X \rangle, \quad (18)$$

where the vector  $B$  has components  $B_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} = \delta\rho_{\mathbf{k}_1} \delta\rho_{\mathbf{k}_2}$  (we have simplified the notations by writing  $\mathbf{k} = (k, l)$ , where  $k \geq 0$ ,  $|l| \leq k$ , and its ‘‘conjugate’’  $\mathbf{k}^* = (k, -l)$ ). (iii) Finally, the four-point density correlation function is factorized into a product of two-point correlation functions.

Note that in principle the output also involves the static triplet direct correlation function, but the common implementation of the MCT uses the convolution approximation for this 3-body correlation function. For 3-dimensional systems that do not form networks, this approximation has been shown to produce only small differences compared to the account of the full 3-body term.<sup>31,32</sup> We doubt that the situation in 2 dimensions is significantly different within the MCT. Indeed, the heterogeneities that would be worth keeping track of are the grain boundary scars. However, they are not expected to have a strong signature in the bulk 3-point direct correlation function that is neglected in the convolution approximation. As far as we know, the only investigation of the 3-body correlations in 2-dimensional liquids is an experimental study of colloidal systems.<sup>33</sup> Although the comparison there is to the Kirkwood superposition approximation and not to the convolution one, it seems that the effect of irreducible triplet correlations for distances of the order the particle size is rather small. This could somewhat shift the location of the MCT dynamical singularity but not significantly alter the trend with curvature.

After some lengthy but straightforward algebraic manipulations that are detailed in [Appendix B](#), we have obtained the following expression for the mode-coupling memory function on  $S^2$ :

$$\begin{aligned} K(k,t) &= \frac{\pi\rho k_B T}{2mV^2 k(k+1)} \\ &\times \sum_{k_1 \geq 0} \sum_{k_2 = |k-k_1|}^{k+k_1} Z_k(k_1, k_2) f(k_1, t) f(k_2, t), \end{aligned} \quad (19)$$

with

$$\begin{aligned} Z_k(k_1, k_2) &= (2k_1+1)(2k_2+1) \begin{pmatrix} k_1 & k_2 & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \\ &\times \left[ (k(k+1) + k_1(k_1+1) - k_2(k_2+1))c(k_1) \right. \\ &\quad \left. + (k(k+1) + k_2(k_2+1) - k_1(k_1+1))c(k_2) \right]^2 \\ &\times S(k_1)S(k_2). \end{aligned} \quad (20)$$

In the above expression,  $\begin{pmatrix} k_1 & k_2 & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$  denotes a Wigner 3j symbol and  $c(k)$  is the direct correlation function which is related to the static structure factor  $S(k)$  by the Ornstein-Zernike equation  $1/S(k) = 1 - \rho c(k)$ . Note that the Ornstein-Zernike equation takes the same form as in the Euclidean case thanks to the appropriate choice of the Fourier transform in  $S^2$ .

An equation can also be derived for the self-intermediate scattering function  $F_s(k, t)$ ,<sup>20</sup> which is more conveniently computed in simulations. However, it is known that for wavenumbers corresponding to typical interatomic distances, the temperature dependences of the relaxation times associated with the dynamic structure factor and the self-intermediate scattering function are similar. More importantly for our purpose here, the critical temperatures  $T_c$  at which the dynamics are predicted to freeze are identical.<sup>20</sup>

### C. Euclidean limit

In the two-dimensional euclidean space, the MCT equations have already been studied<sup>34,35</sup> and read

$$\ddot{f}(k, t) + \frac{k_B T}{m} \frac{k^2}{S(k)} f(k, t) + \int_0^t dt' K(k, t-t') \dot{f}(k, t') = 0, \quad (21)$$

with

$$K(k, t) = \frac{\rho k_B T}{8\pi^2 m} \int_{\mathbb{R}^2} d\vec{k}_1 |\tilde{V}_{\vec{k}_1, \vec{k}-\vec{k}_1}|^2 S(k_1) S(|\vec{k}-\vec{k}_1|) \times f(k_1, t) f(|\vec{k}_1-\vec{k}|, t) \quad (22)$$

and

$$\tilde{V}_{\vec{k}_1, \vec{k}-\vec{k}_1} = \frac{\vec{k} \cdot \vec{k}_1}{k} c(k_1) + \frac{\vec{k} \cdot (\vec{k}-\vec{k}_1)}{k} c(|\vec{k}-\vec{k}_1|). \quad (23)$$

To facilitate the comparison of the above expressions with the limit of the spherical case derived in Subsection III B when  $R \rightarrow \infty$ , we rewrite the function  $K(k, t)$  as

$$K(k, t) = \frac{\rho k_B T}{8\pi^2 k^2 m} \int_0^\infty dk_1 k_1 \int_{|k-k_1|}^{k+k_1} dk_2 k_2 V_{k_1, k_2}^2 \times \frac{S(k_1) S(k_2) f(k_1, t) f(k_2, t)}{\sqrt{-(k^4 + k_1^4 + k_2^4) + 2(k^2 k_1^2 + k^2 k_2^2 + k_1^2 k_2^2)}} \quad (24)$$

with a new vertex  $V_{k_1, k_2}$  defined as

$$V_{k_1, k_2} = (k^2 - k_2^2 + k_1^2) c(k_1) + (k^2 + k_2^2 - k_1^2) c(k_2). \quad (25)$$

Note that Eqs. (24) and (25) only depend on the modulus of the wavevectors.

When  $R \rightarrow \infty$  in Eqs. (14), (19), and (20), the wavenumbers  $k, k_1, \dots$ , which all go to infinity, must be rescaled by  $R$ , i.e.,  $k = R\hat{k}$  with  $\hat{k} \in \mathbb{R}^+$ . Under such a rescaling, the structure factor on  $S^2$ ,  $S(k)$  converges to  $S(\hat{k})$ , where the latter is now the Euclidean structure factor, and similarly  $F(k, t)$  converges to its Euclidean counterpart  $F(\hat{k}, t)$ . The coefficient of the term in  $f(k, t)$  in Eq. (14), which is like the square of an effective frequency, goes to  $k_B T \hat{k}^2 / [m S(\hat{k})]$ , which is precisely the coefficient in the Euclidean equation, Eq. (21).

To treat the memory term, one must use the large-wavenumber limit of the Wigner  $3j$  symbols,<sup>36</sup>

$$\begin{pmatrix} k_1 & k_2 & k_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \sim \frac{2}{\pi \sqrt{-(k_1^4 + k_2^4 + k_3^4) + 2(k_1^2 k_2^2 + k_1^2 k_3^2 + k_2^2 k_3^2)}}, \quad (26)$$

where  $|k_1 - k_2| \leq k_3 \leq k_1 + k_2$  and  $k_1, k_2, k_3 \rightarrow \infty$ . The  $3j$  symbols in Eq. (26) are only nonzero when the sum  $k_1 + k_2 + k_3$  is even.

After introducing the above property in Eq. (20), using the rescaling of the wavenumbers and replacing the sums in Eq. (19) by integrals, i.e.,

$$\sum_{k_1 \geq 0} \sum_{k_2 = |k-k_1|}^{k+k_1} \begin{pmatrix} k_1 & k_2 & k_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \dots \sim \frac{1}{2} \int_0^\infty d\hat{k}_1 \int_{|\hat{k}-\hat{k}_1}^{\hat{k}+\hat{k}_1} d\hat{k}_2 \times \frac{2}{\pi \sqrt{-(\hat{k}_1^4 + \hat{k}_2^4 + \hat{k}^4) + 2(\hat{k}_1^2 \hat{k}_2^2 + \hat{k}_1^2 \hat{k}^2 + \hat{k}_2^2 \hat{k}^2)}} \dots, \quad (27)$$

one arrives at Eqs. (24) and (25). Note that there is a factor  $1/2$  in front of the integrals because of the condition that  $k_1 + k_2 + k_3$  is even. This completes the proof that the MCT equations on  $S^2$ , which we have derived above, converge to the MCT equations of the Euclidean plane when the radius  $R$  of the sphere goes to infinity.

## IV. MODE-COUPLING SINGULARITY AND COMPARISON WITH SIMULATION DATA

### A. Predicted dynamical singularity

As mentioned in the Introduction, our goal is two-fold. On the one hand, we would like to study whether curvature induces a slowdown of relaxation whose nature is qualitatively different from that of standard glass-forming liquids. Such a qualitative difference could be signaled by a dynamical mode-coupling transition of a different character than the discontinuous one predicted for glass-forming liquids in 2- and 3-dimensional Euclidean spaces. On the other hand, increasing curvature is found to speed up the dynamics and we want to check if, and to which extent, the MCT is able to capture this trend. For studying these questions, it is sufficient to consider the nature and the curvature dependence of the dynamical singularity of the MCT equations.

We therefore consider the long-time limit  $f(k) = \lim_{t \rightarrow \infty} f(k, t)$  of the MCT equation, which is known as the nonergodicity parameter. Within the MCT framework,<sup>20,37</sup> a dynamical transition at some critical  $T_c$  separates a high-temperature, ergodic phase, in which  $f(k)$  is equal to zero, from a low-temperature, nonergodic phase in which  $f(k) > 0$ . For glass-forming liquids in Euclidean space, the transition is discontinuous, with a jump of  $f(k)$  at  $T_c$  (a B-type singularity), whereas in other situations, such as liquids confined in disordered environments, the transition may be continuous (an A-type singularity).<sup>25</sup>

The equation for the nonergodicity parameter is easily obtained from the full MCT equation in the long-time limit by taking the time Laplace transform, and one obtains that<sup>20</sup>

$$\frac{f(k)}{1-f(k)} = M_\infty(k), \quad (28)$$

where for a liquid on  $S^2$ ,

$$M_\infty(k) = \frac{\rho S(k)}{8V k^2 (k+1)^2} \sum_{k_1, k_2} Z_k(k_1, k_2) f(k_1) f(k_2), \quad (29)$$

with  $Z_k(k_1, k_2)$  given in Eq. (20).

A numerical solution of Eqs. (28) and (29) can be obtained with an iterative procedure,

$$\frac{f^{(i+1)}(k)}{1 - f^{(i+1)}(k)} = M_\infty^{(i)}(k),$$

where  $M_\infty^{(i)}(k)$  is calculated by using the nonergodicity parameter of the previous iteration  $\{f^{(i)}(k')\}$ . For the sake of simplicity, the initial condition is chosen as  $f^{(0)}(k) = 1$ . The iterative procedure is stopped when the condition  $\sum_k |f^{(i+1)}(k) - f^{(i)}(k)|^2 < 10^{-8}$  is fulfilled. The convergence is usually obtained after few iterations except close to the transition where the number of iterations is of order 100.

For the Euclidean model, the memory term is given by

$$M_\infty(k) = \frac{\rho S(k)}{8\pi^2 k^4} \int_0^\infty dk_1 k_1 \int_{|k-k_1|}^{k+k_1} dk_2 k_2 V_{k_1, k_2}^2 \times \frac{S(k_1)S(k_2)f(k_1)f(k_2)}{\sqrt{-(k^4 + k_1^4 + k_2^4) + 2(k^2 k_1^2 + k^2 k_2^2 + k_1^2 k_2^2)}}. \quad (30)$$

The numerical integration is a little more subtle, because at a given  $k_1$ , the integrand has singularities at the bounds of the integral over  $k_2$ . By using a trapezoidal rule, the numerical method goes to the exact result as the inverse of the square root of the number of points, which cannot provide a sufficient accuracy for the iterative method. To improve the computation of the integral, we have estimated it by using two different steps for the integration, and it is then easy to show that one can obtain a convergence to the exact value as the number of chosen points to the power 3/2.

The solution of Eqs. (28)–(30) is shown in Fig. 4 where we plot the temperature dependence of the nonergodicity parameter  $f_{\max} = f(k_{\max})$ , where  $k_{\max}$  corresponds to the value of the first peak of  $S(k)$ , for several values of the reduced

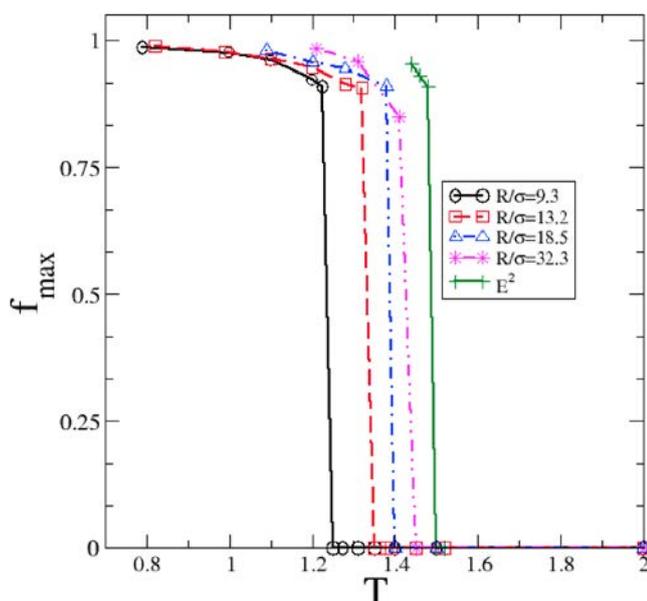


FIG. 4. MCT prediction for the temperature dependence of the nonergodicity parameter  $f_{\max} = f(k_{\max})$  for  $S^2$  with different values of  $R/\sigma$  and for the Euclidean case. For the largest sphere,  $R/\sigma = 32.3$ , the numerical uncertainty is larger which explains that the magnitude of the discontinuity at  $T_c$  is slightly too small.

radius of curvature and for the Euclidean case. Note that in the latter case, the predicted dynamical transition takes place at a temperature that is higher than the ordering transition in the plane so that the associated static structure factors are those of a liquid. (We have varied the system size and checked that the finite-size effects are negligible for the systems under study.)

The first observation is that the transition is discontinuous in  $S^2$  just as it is in Euclidean space. Therefore, from the MCT perspective, there is nothing anomalous in the glass transition of liquids in curved space. The second observation is that the predicted critical temperature  $T_c(R)$  decreases with increasing curvature, from 1.49 in the Euclidean plane to 1.24 for the largest curvature corresponding to  $R/\sigma = 9.3$ . In Fig. 5, we also illustrate the  $k$ -dependence of the nonergodicity parameter at the transition  $T_c$  for the Euclidean plane and one curvature.

From the above MCT equations, one can derive some analytical results. First, as the dynamical singularity in  $S^2$  is of the same B-type as the singularity found for glass-forming liquids in Euclidean space, one finds the same critical behavior with in particular a square root dependence of the nonergodicity parameter in the glass phase,

$$f(k, T) - f(k, T_c) \propto \left( \frac{T - T_c}{T_c} \right)^{1/2} \quad (31)$$

when  $T \rightarrow T_c^-$ .

In addition, one can study the asymptotic behavior of the MCT equations when  $R \rightarrow \infty$ . We find that the first correction to the kernel  $K(k, t)$  is in  $\sigma/R$ , which leads to an expected behavior of the transition temperature as

$$T_c(\infty) - T_c(R) \sim \frac{\sigma}{R} \quad (32)$$

when approaching the flat (Euclidean) space limit. We plot in Fig. 6  $T_c(\infty) - T_c(R)$  versus  $\sigma/R$ . Within the numerical accuracy, the results are compatible with a linear behavior.

## B. Comparison with simulation data

We would like to compare the predictions of the MCT with the simulation data. This is not an easy task as the dynamical

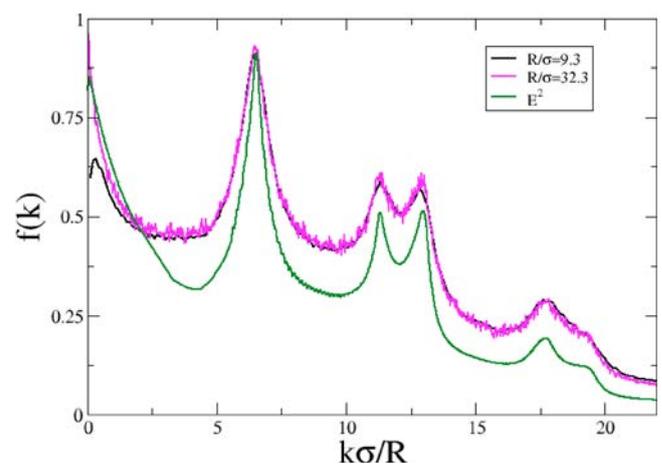


FIG. 5. MCT prediction of the nonergodicity parameter  $f(k)$  versus the reduced wavenumber ( $k\sigma/R$  for  $S^2$  and  $k\sigma$  for  $E^2$ ) at the transition  $T = T_c^-$ , for  $S^2$  with  $R/\sigma = 9.3$  and  $32.3$ , and for the Euclidean case.

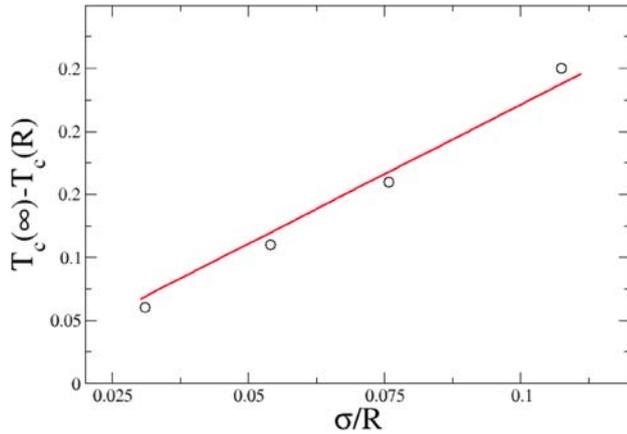


FIG. 6. Curvature dependence of the predicted MCT critical temperature:  $T_c(\infty) - T_c(R)$  versus  $\sigma/R$  for  $R/\sigma = 9.3, 13.2, 18.5,$  and  $32.3$ . The value of the transition temperature on the Euclidean plane is  $T_c(\infty) \approx 1.49$ . The full line is the expected linear asymptotic behavior.

transition predicted by the MCT is not observed in finite-dimensional systems and, as a result, the predictions are quantitatively inaccurate. The conventional procedure to compare theory and simulation is to try to empirically fit the numerical data to the theoretical results by letting the temperature of the postulated dynamical singularity be an adjustable parameter. This empirical temperature,  $T_c^{(emp)}$ , can be further used as a rescaling parameter to improve the quality of the comparison. Our interest here is not in pursuing such a rescaling, but the empirically determined  $T_c^{(emp)}$  is a useful quantity to compare predicted and observed trends in a restricted domain of relaxation times.

From the simulation data for the intermediate scattering function, we have extracted an estimate of the relaxation time  $\tau$ . We have then fitted the temperature dependence of the latter to the MCT prediction by using the scaling law  $\tau \propto (T - T_c)^{-\gamma}$  over an “optimal” range of relaxation time. To restrict the number of adjustable parameters, we have set  $\gamma = 2.38$  according to results obtained in the two-dimensional Euclidean space.<sup>34</sup>  $T_c \equiv T_c^{(emp)}$  is then obtained from the best fit to the data.

Fig. 7(a) displays a log-log plot of the simulation data with the associated MCT fits for the 4 different curvatures studied. (One observes that the prefactor of the scaling law depends on the reduced curvature and decreases with  $R/\sigma$  but the physical significance of this trend is unclear.) In addition, Fig. 7(b) illustrates the same MCT fit now shown on an Arrhenius plot for one curvature. As well known, the quality of the fit is rather poor and is only valid over at most a couple of orders of magnitude in  $\tau$ .<sup>26</sup> Nothing here is specific of curved space.

The predicted and empirically determined critical temperatures are given in Table I for the 4 different curvatures under study. Several comments can be made:

- (1) As already found in all other MCT studies of glass-forming liquids, the theoretically determined  $T_c$  is much higher than the empirically determined one, with a factor 2 or more between them.
- (2) The theory predicts the correct trend with increasing curvature, i.e., that the slowdown becomes weaker as curvature increases: this is signaled by a decrease of  $T_c(R)$  with decreasing  $R/\sigma$ .

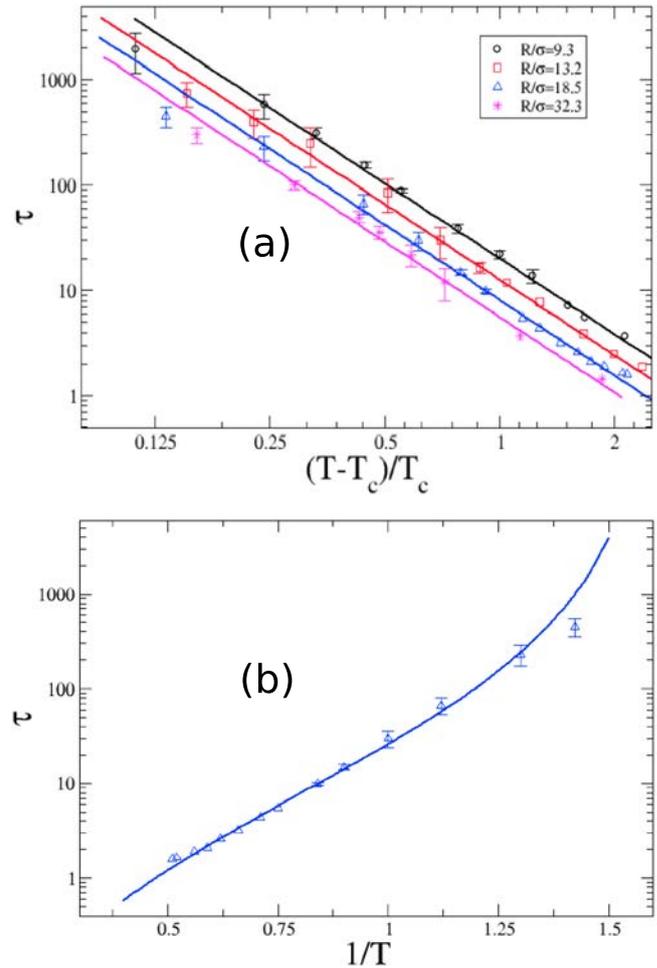


FIG. 7. (a) Log-log plot of the relaxation time  $\tau$  versus  $(T - T_c^{(emp)})/T_c^{(emp)}$  for different curvatures.  $T_c^{(emp)}$  is chosen to obtain the best collapse of the simulation data to the scaling law  $\tau \propto (T - T_c)^{-\gamma}$  with the value of the exponent fixed to  $\gamma = 2.38$ . (b) Illustration of the same MCT fit (full line) on an Arrhenius plot of  $\log(\tau)$  versus  $1/T$  for  $R/\sigma = 18.5$ .

TABLE I. Table of temperatures.

$R/\sigma$	$T_c$	$T_c^{(emp)}$	$T_c/T_c^{(emp)}$
9.3	1.24	0.45	2.8
13.2	1.33	0.53	2.7
18.5	1.38	0.62	2.5
32.3	1.43	0.70	2.2

- (3) The magnitude of the variation with curvature is dramatically underestimated by the theory: the reduction in  $T_c$  between the lowest nonzero curvature ( $R/\sigma = 32.3$ ) and the highest one ( $R/\sigma = 9.3$ ) is about 4 times too small in the theory. The qualitative trend is right but the quantitative estimate of the effect is completely off.

## V. CONCLUSION

We have studied the dynamics of a one-component liquid constrained on a spherical substrate and investigated how the MCT can describe the new features brought by the presence of curvature. To this end, we have derived the MCT equations

for the time-dependent pair correlation function of the density fluctuations in a spherical geometry. The ratio of the radius of the embedding 2-sphere over the atomic diameter is a new control parameter.

We find that, as seen from the MCT, the slow dynamics of liquids in curved space at low temperature does not qualitatively differ from that of glass-forming liquids in Euclidean space. This is valid at least in 2 dimensions: for a discussion of the differences between liquids in 2- and 3-dimensional (Euclidean) spaces, see Ref. 38. The dynamical transition is of the discontinuous (B) type in all cases. The MCT predicts the correct trend for the evolution of the relaxation slowdown with curvature but is dramatically off at a quantitative level. As found in other cases,<sup>26</sup> the MCT is unable to describe situations where significant differences in the temperature dependence of the dynamics come with only modest changes in the static pair structure.

It would be interesting to extend the study to the 3-dimensional case. However, curving space then does not have the same features. For systems of spherical particles, curving 2-dimensional space frustrates the local hexatic order and prevents ordering whereas in 3 dimensions it relieves the frustration of the local tetrahedral order. (In higher dimension, frustration of the local order is always very strong and one presumably does not change much the phenomenology by curving space.<sup>39</sup>) One could therefore envisage studying a glass-forming liquid on a 3-sphere  $S^3$  to investigate how the curvature-induced release of frustration affects the dynamics and if this is captured by the MCT. It is quite a challenge though to implement the simulation and work out the theory in curved 3-dimensional space.

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors gratefully acknowledge V. Krakoviack for useful discussions.

## APPENDIX A: FOURIER TRANSFORM ON $S^2$

The sphere is a manifold with a finite area, so that the Fourier transform of a function of the angular coordinates,  $f(\Omega)$ , is given by a discrete number,

$$f_{k,l} = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} R^2 \int_{S^2} d\Omega Y_{k,l}^*(\Omega) f(\Omega), \quad (\text{A1})$$

where  $k$  and  $l$  are integers such that  $k \geq 0$  and  $-k \leq l \leq k$ , and  $Y_{k,l}^*(\Omega)$  denotes the complex conjugate of the spherical harmonics  $Y_{k,l}(\Omega)$  which is defined as

$$Y_{k,l}(\Omega) = (-1)^l \sqrt{\frac{2k+1}{4\pi} \frac{(k-l)!}{(k+l)!}} P_{k,l}(\cos \theta) e^{il\phi}, \quad (\text{A2})$$

where  $P_{k,l}(\cos \theta)$  is an associated Legendre function of first kind. With this definition,  $Y_{0,0} = 1/\sqrt{4\pi}$  and  $\int_{S^2} d\Omega Y_{k,l}^*(\Omega) Y_{k',l'}(\Omega) = \delta_{k,k'} \delta_{l,l'}$ .

The corresponding inverse Fourier transform is then

$$f(\Omega) = \sqrt{\frac{2k+1}{4\pi}} \frac{1}{R^2} \sum_{k \geq 0} \sum_{l=-k}^k Y_{k,l}(\Omega) f_{k,l}. \quad (\text{A3})$$

For an isotropic function  $f(\Omega) = f(\theta)$ ,  $f_{k,l} = f_{k,0} \equiv f(k)$ . In the limit  $R \rightarrow \infty$ , after having introduced  $\hat{k} = k/R$  and  $\tilde{f}(r) = f(r/R)$ , one obtains that  $f(k)$  goes to

$$\tilde{f}(\hat{k}) = 2\pi \int_0^\infty dr r J_0(\hat{k}r) \tilde{f}(r), \quad (\text{A4})$$

which is the usual Fourier transform in 2 dimensions. A similar reasoning holds for recovering the inverse Fourier transform.

## APPENDIX B: MODE-COUPLING APPROXIMATION ON $S^2$

We summarize here the main steps of the derivation of the MCT equations on  $S^2$ .

The projection operator  $\mathcal{P}_2$  on the pair products of density modes, when applied to the random force, leads to

$$\mathcal{P}_2 R_k = \sum_{\mathbf{k}_1 \neq \mathbf{k}_2^*} V_k(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) B_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2}, \quad (\text{B1})$$

with

$$V_k(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) = \sum_{\mathbf{k}_3 \neq \mathbf{k}_4^*} \langle \delta \rho_{\mathbf{k}_3}^* \delta \rho_{\mathbf{k}_4}^* R_k \rangle [D^{-1}]_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3 \mathbf{k}_4}, \quad (\text{B2})$$

where  $[D]_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3 \mathbf{k}_4} = \langle B_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2}^* B_{\mathbf{k}_3 \mathbf{k}_4} \rangle$  and we recall the notation  $\mathbf{k}_i \equiv (k_i, l_i)$  and  $\mathbf{k}_i^* \equiv (k_i, -l_i)$ .

Within the Gaussian approximation, the 4-point density correlation function  $[D]_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3 \mathbf{k}_4}$ , with  $\mathbf{k}_1 \neq \mathbf{k}_2^*$  and  $\mathbf{k}_3 \neq \mathbf{k}_4^*$ , is given by

$$\begin{aligned} [D]_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3 \mathbf{k}_4} &\approx \langle \delta \rho_{\mathbf{k}_1}^* \delta \rho_{\mathbf{k}_3} \rangle \langle \delta \rho_{\mathbf{k}_2}^* \delta \rho_{\mathbf{k}_4} \rangle + \langle \delta \rho_{\mathbf{k}_1}^* \delta \rho_{\mathbf{k}_4} \rangle \langle \delta \rho_{\mathbf{k}_2}^* \delta \rho_{\mathbf{k}_3} \rangle \\ &= (\delta_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_3} \delta_{\mathbf{k}_2, \mathbf{k}_4} + \delta_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_4} \delta_{\mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3}) \\ &\quad \times N^2 \frac{S(k_1) S(k_2)}{(2k_1 + 1)(2k_2 + 1)}, \end{aligned} \quad (\text{B3})$$

so that

$$\begin{aligned} [D^{-1}]_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3 \mathbf{k}_4} &= \frac{(2k_1 + 1)(2k_2 + 1)}{4N^2 S(k_1) S(k_2)} \\ &\quad \times (\delta_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_3} \delta_{\mathbf{k}_2, \mathbf{k}_4} + \delta_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_4} \delta_{\mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3}). \end{aligned} \quad (\text{B4})$$

The MCT memory function is obtained from

$$K(k, t) = \frac{m}{4\pi \rho k_B T k(k+1)} \langle [e^{i\mathcal{L}t} \mathcal{P}_2 R_k] [\mathcal{P}_2 R_k]^* \rangle, \quad (\text{B5})$$

which by using the above expressions and, once more, the Gaussian approximation can be rewritten as

$$\begin{aligned} K(k, t) &= \frac{m}{2\pi \rho k_B T k(k+1)} \\ &\quad \times \sum_{\mathbf{k}_1 \neq \mathbf{k}_2^*} |V_k(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2)|^2 F(k_1, t) F(k_2, t). \end{aligned} \quad (\text{B6})$$

Given the definition of the random force in Eq. (17), the calculation of  $\langle \delta \rho_{\mathbf{k}_3}^* \delta \rho_{\mathbf{k}_4}^* R_k \rangle$  appearing in Eq. (B2) requires the consideration of two terms,

$$U_{\mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4, \mathbf{k}} = \langle \delta \rho_{\mathbf{k}_3}^* \delta \rho_{\mathbf{k}_4}^* \delta \rho_{\mathbf{k}} \rangle, \quad (\text{B7})$$

$$T_{\mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4, \mathbf{k}} = \langle \delta \rho_{\mathbf{k}_3}^* \delta \rho_{\mathbf{k}_4}^* \delta \rho_{\mathbf{k}} \rangle, \quad (\text{B8})$$

where, here and below,  $\mathbf{k} = (k, 0)$ .

The 3-point density correlation function  $T_{\mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4, \mathbf{k}}$  is expressed in the convolution approximation as

$$T_{\mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4, \mathbf{k}} \approx N \begin{pmatrix} k & k_3 & k_4 \\ 0 & l_3 & l_4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k & k_3 & k_4 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} S(k)S(k_3)S(k_4). \quad (\text{B9})$$

The other correlator  $U_{\mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4, \mathbf{k}}$  can be rewritten by using the definition of the Fourier transform for the density (see [Appendix A](#)) and the following expression for its derivative:

$$\delta \rho_{\mathbf{k}} = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i \cdot \nabla Y_{\mathbf{k}}^*. \quad (\text{B10})$$

$U_{\mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4, \mathbf{k}}$  is then expressed in terms of sums over  $i$  and  $j$  of  $\langle \nabla Y_{\mathbf{k}_3}(\Omega_i) \nabla Y_{\mathbf{k}}(\Omega_i) Y_{\mathbf{k}_4}(\Omega_j) \rangle$ . This average is easily calculated thanks to the three following properties:

- (1) A product of gradients is expressed with only Laplacians through

$$\nabla f \cdot \nabla g = \frac{1}{2} [\Delta(fg) - f\Delta g - g\Delta f]. \quad (\text{B11})$$

- (2) The spherical harmonics are Eigenfunctions of the Laplacian,  $\Delta Y_{k,l} = -k(k+1)Y_{k,l}$ .
- (3) A product of two spherical harmonics is a linear combination of spherical harmonics with coefficients depending on  $3j$  symbols,

$$Y_{k,l} Y_{k_3, l_3} = \sum_{k', l'} \sqrt{\frac{(2k+1)(2k_3+1)(2k'+1)}{4\pi}} \times \begin{pmatrix} k_3 & k' & k \\ l_3 & l' & l \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k_3 & k' & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} Y_{k', l'}. \quad (\text{B12})$$

One then obtains

$$U_{\mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4, \mathbf{k}} = \frac{Nk_B T}{mV} 2\pi [k(k+1) + k_3(k_3+1) - k_4(k_4+1)] \times \begin{pmatrix} k_3 & k_4 & k \\ l_3 & l_4 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k_3 & k_4 & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} S(k_4). \quad (\text{B13})$$

Summing up all the preceding results and introducing the direct correlation function  $c(k) = (1/\rho)[1 - 1/S(k)]$  then lead to

$$V_k(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) = \frac{\pi \rho k_B T}{mV} \sqrt{(2k+1)(2k_1+1)(2k_2+1)} \times \begin{pmatrix} k_1 & k_2 & k \\ l_1 & l_2 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k_1 & k_2 & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} ([k(k+1) + k_1(k_1+1) - k_2(k_2+1)]c(k_1) + [k(k+1) + k_2(k_2+1) - k_1(k_1+1)]c(k_2)). \quad (\text{B14})$$

After inserting the above result in [Eq. \(B6\)](#), one readily finds the expressions in [Eqs. \(19\) and \(20\)](#) of the main text.

- <sup>1</sup>R. Aveyard, B. P. Binks, and J. H. Clint, *Adv. Colloid Interface Sci.* **100-102**, 503 (2003).
- <sup>2</sup>S. Tarimala and L. L. Dai, *Langmuir* **20**, 3492 (2004).
- <sup>3</sup>A. R. Bausch, M. J. Bowick, A. Cacciuto, A. D. Dinsmore, M. F. Hsu, D. R. Nelson, M. G. Nikolaidis, A. Travasset, and D. A. Weitz, *Science* **299**, 1716 (2003).
- <sup>4</sup>T. Einert, P. Lipowsky, J. Schilling, M. J. Bowick, and A. R. Bausch, *Langmuir* **21**, 12076 (2005).
- <sup>5</sup>P. Lipowsky, M. J. Bowick, J. H. Meinke, D. R. Nelson, and A. R. Bausch, *Nat. Mater.* **4**, 407 (2005).
- <sup>6</sup>W. T. M. Irvine, V. Vitelli, and P. M. Chaikin, *Nature* **468**, 947 (2010).
- <sup>7</sup>M. E. Leunissen, A. van Blaaderen, A. D. Hollingsworth, M. T. Sullivan, and P. M. Chaikin, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **104**, 2585 (2007).
- <sup>8</sup>W. T. M. Irvine, M. J. Bowick, and P. M. Chaikin, *Nat. Mater.* **11**, 948 (2012).
- <sup>9</sup>A. J. Post and E. D. Glandt, *J. Chem. Phys.* **85**, 7349 (1986).
- <sup>10</sup>A. J. Post and E. D. Glandt, *J. Chem. Phys.* **88**, 5805 (1988).
- <sup>11</sup>D. R. Nelson, *Defects and Geometry in Condensed Matter Physics* (Cambridge University Press, Cambridge, 2002).
- <sup>12</sup>G. Tarjus, S. A. Kivelson, Z. Nussinov, and P. Viot, *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, R1143 (2005).
- <sup>13</sup>M. J. Bowick, D. R. Nelson, and A. Travasset, *Phys. Rev. B* **62**, 8738 (2000).
- <sup>14</sup>M. Bowick, H. Shin, and A. Travasset, *Phys. Rev. E* **75**, 021404 (2007).
- <sup>15</sup>F. Sausset, G. Tarjus, and P. Viot, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 155701 (2008).
- <sup>16</sup>F. Sausset, G. Tarjus, and D. R. Nelson, *Phys. Rev. E* **81**, 031504 (2010).
- <sup>17</sup>F. Sausset and G. Tarjus, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 065701 (2010).
- <sup>18</sup>G. Tarjus, F. Sausset, and P. Viot, *Adv. Chem. Phys.* **148**, 251 (2012).
- <sup>19</sup>U. Bengtzelius, W. Götze, and A. Sjolander, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **17**, 5915 (1984).
- <sup>20</sup>W. Götze, *Complex Dynamics of Glass-Forming Liquids: A Mode-Coupling Theory* (Oxford University Press, Oxford, 2008).
- <sup>21</sup>M. Letz, R. Schilling, and A. Latz, *Phys. Rev. E* **62**, 5173 (2000).
- <sup>22</sup>K. N. Pham, A. M. Puertas, J. Bergenholtz, S. U. Egelhaaf, A. Moussad, P. N. Pusey, A. B. Schofield, M. E. Cates, M. Fuchs, and W. C. K. Poon, *Science* **296**, 104 (2002).
- <sup>23</sup>O. Henrich, A. M. Puertas, M. Sperl, J. Baschnagel, and M. Fuchs, *Phys. Rev. E* **76**, 031404 (2007).
- <sup>24</sup>L. Berthier, E. Flenner, H. Jacquin, and G. Szamel, *Phys. Rev. E* **81**, 031505 (2010).
- <sup>25</sup>V. Krakoviack, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 065703 (2005).
- <sup>26</sup>L. Berthier and G. Tarjus, *Phys. Rev. E* **82**, 031502 (2010).
- <sup>27</sup>J.-P. Vest, G. Tarjus, and P. Viot, *Mol. Phys.* **112**, 1330 (2014).
- <sup>28</sup>J.-P. Ryckaert, G. Ciccotti, and H. J. Berendsen, *J. Comput. Phys.* **23**, 327 (1977).
- <sup>29</sup>T. Lee, M. Leok, and N. H. McClamroch, *Int. J. Numer. Methods Eng.* **79**, 1147 (2009).
- <sup>30</sup>D. R. Reichman and P. Charbonneau, *J. Stat. Mech.* **2005**, P05013.
- <sup>31</sup>F. Sciortino and W. Kob, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 648 (2001).
- <sup>32</sup>A. Ayadim, P. Germain, and S. Amokrane, *Phys. Rev. E* **84**, 061502 (2011).
- <sup>33</sup>K. Zahn, G. Maret, C. Ruß, and H. H. von Grünberg, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 115502 (2003).
- <sup>34</sup>M. Bayer, J. M. Brader, F. Ebert, M. Fuchs, E. Lange, G. Maret, R. Schilling, M. Sperl, and J. P. Wittmer, *Phys. Rev. E* **76**, 011508 (2007).
- <sup>35</sup>F. Weysser and D. Hajnal, *Phys. Rev. E* **83**, 041503 (2011).
- <sup>36</sup>K. Borodin, A. Kroshilin, and V. Tolmachev, *Theor. Math. Phys.* **34**, 69 (1978).
- <sup>37</sup>W. Götze and R. Haussmann, *Z. Phys. B: Condens. Matter* **72**, 403 (1988).
- <sup>38</sup>E. Flenner and G. Szamel, *Nat. Commun.* **6**, 7392 (2015).
- <sup>39</sup>B. Charbonneau, P. Charbonneau, and G. Tarjus, *J. Chem. Phys.* **138**, 12A515 (2013).

## Annexe B

# Algorithme de dynamique moléculaire sur $S^2$

### B.1 Problème du transport parallèle

Les équations du mouvement peuvent être dérivées de différentes façons. La plus judicieuse est d'utiliser un formalisme scalaire comme le formalisme Hamiltonien. En effet, les équations de Newton sont compliquées à écrire en raison de la courbure. La description suivante vaut pour toute variété et en particulier pour la sphère  $S^2$ . Considérons donc une population de particules sur une variété arbitraire. La force  $\mathbf{F}_{i \rightarrow j}$ , vue comme un vecteur de l'espace euclidien  $\mathbb{R}^3$ , qui est appliquée par la particule  $i$  sur la particule  $j$ , est différente de l'opposé de  $\mathbf{F}_{j \rightarrow i}$ , la force exercée par  $j$  sur  $i$ . Chacune de ces forces évolue dans l'espace vectoriel tangent à la particule qui subit la force, et elles ne sont donc pas parallèles. Afin d'écrire les équations de Newton pour  $i$ , il faut transporter les forces  $\mathbf{F}_{k \rightarrow i}$ ,  $k \neq i$ , jusqu'à la position de  $i$ . Ce transport ne peut évidemment pas être effectué de façon arbitraire, car le vecteur obtenu après transport dépend du chemin choisi. Une règle de transport particulière permettant de fixer le chemin est le *transport parallèle* qui consiste à déplacer la force suivant une géodésique reliant les 2 particules, en gardant un angle constant entre la force et la géodésique [70]. L'écriture des équations de Newton à partir de toutes les forces transportées dans l'espace tangent à la position de  $i$  permet de suivre la dynamique du système, mais ce n'est pas la façon la plus judicieuse de faire dans le cas sphérique. Le choix de partir des équations de Hamilton permet de s'affranchir de ce problème de transport.

### B.2 Algorithme sphérique

Les équations de Hamilton (II.1.1) peuvent être discrétisées avec le pas  $\Delta t$ , ce qui conduit à l'algorithme de type Verlet suivant. Connaissant les positions  $\theta_i, \theta_j$  et les vitesses  $\dot{\theta}_i, \dot{\theta}_j$  aux temps  $t - \Delta t$  et  $t$ , on calcule d'abord les forces  $F_{\theta_i}$  et  $F_{\phi_i}$  à  $t$ , puis les positions et les vitesses à  $t + \Delta t$  :

$$\begin{cases} \theta_i(t + \Delta t) = -\theta_i(t - \Delta t) + 2\theta_i(t) + \Delta t^2 [\sin \theta_i(t) \cos \theta_i(t) \dot{\phi}_i(t)^2 + F_{\theta_i}(t)], \\ \phi_i(t + \Delta t) = -\phi_i(t - \Delta t) + 2\phi_i(t) + \frac{\Delta t^2}{\sin \theta_i(t)} [F_{\phi_i}(t) - 2 \cos \theta_i(t) \dot{\phi}_i(t) \dot{\theta}_i(t)], \\ \dot{\theta}_i(t + \Delta t) = \dot{\theta}_i(t) + \Delta t [\sin \theta_i(t) \cos \theta_i(t) \dot{\phi}_i(t)^2 + F_{\theta_i}(t)], \\ \dot{\phi}_i(t + \Delta t) = \dot{\phi}_i(t) + \frac{\Delta t}{\sin \theta_i(t)} [F_{\phi_i}(t) - 2 \cos \theta_i(t) \dot{\theta}_i(t) \dot{\phi}_i(t)]. \end{cases}$$

La précision est d'ordre  $\Delta t^2$  pour les vitesses et  $\Delta t^4$  pour les positions. Le calcul de  $\phi_i(t + \Delta t)$  et  $\dot{\phi}_i(t + \Delta t)$  diverge si  $\theta_i(t)$  est trop petit à cause du facteur  $\frac{1}{\sin \theta_i(t)}$ , ce qui conduit à une instabilité de la résolution des équations du mouvement. Nous avons observé une divergence de l'algorithme après un certain temps de calcul (qui se traduit par exemple par un saut dans l'énergie totale du système, censée être conservée), dès qu'une particule se retrouve trop près d'un des pôles, ce qui arrive facilement à haute densité. Cette divergence ne correspond évidemment à aucun phénomène physique, mais est liée au système de coordonnées choisi : il s'agit d'une spécificité des coordonnées sphériques.

Un moyen d'éviter cette divergence est d'interdire à une particule de trop se rapprocher d'un pôle : si une particule se retrouve en dessous d'une distance seuil d'un des pôles, on effectue une rotation globale du système de sorte à atteindre une nouvelle configuration où aucune particule ne se trouve près d'un pôle. Bien que cette solution semble envisageable formellement, il est en réalité assez coûteux numériquement de procéder ainsi, surtout pour des systèmes denses où des particules se retrouvent très facilement près d'un pôle. C'est pourquoi nous avons finalement fait le choix moins intuitif a priori de réécrire les équations en coordonnées euclidiennes, ce qui a permis de supprimer cette singularité.

# Annexe C

## Détails sur la MCT sphérique

### C.1 Définitions et propriétés mathématiques

On note  $\mathbf{k} = (k, l)$ , où  $k$  et  $l$  sont des entiers tels que  $k \geq 0$ ,  $-k \leq l \leq k$ .

#### C.1.1 Harmoniques sphériques

Dans tous nos calculs, nous utilisons la définition suivante des harmoniques sphériques

$$Y_{\mathbf{k}}(\theta, \phi) = (-1)^l \sqrt{\frac{2k+1}{4\pi} \frac{(k-l)!}{(k+l)!}} P_{\mathbf{k}}(\cos \theta) e^{il\phi},$$

où  $P_{\mathbf{k}} = P_{k,l}$  est la fonction de Legendre associée d'ordre  $(k, l)$ . Elles vérifient la relation d'orthogonalisation

$$\int_{S^2} d\Omega Y_{\mathbf{k}}^*(\Omega) Y_{\mathbf{k}'}(\Omega) = \delta_{kk'} \delta_{ll'}.$$

Les harmoniques sphériques sont fonctions propres du Laplacien :

$$\Delta Y_{\mathbf{k}} = -k(k+1) Y_{\mathbf{k}}. \quad (\text{C.1.1})$$

Sur la sphère unité, le Laplacien s'écrit

$$\Delta = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}. \quad (\text{C.1.2})$$

Les propriétés (C.1.1) et (C.1.2) sont utilisées dans la dérivation de (III.3.1).

#### C.1.2 Fonctions $D$ de Wigner

Les fonctions  $D$  de Wigner  $D_{m,l}^k(\alpha, \beta, \gamma)$  généralisent les harmoniques sphériques. Ces deux types de fonctions sont reliées par la relation

$$Y_{\mathbf{k}}^*(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{2k+1}{4\pi}} D_{0,-l}^k(0, \theta, \phi). \quad (\text{C.1.3})$$

Les fonctions  $D$  de Wigner vérifient la relation d'orthogonalisation

$$\int_0^{2\pi} d\gamma \int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^\pi d\beta \sin \beta D_{m,l}^{k*}(\alpha, \beta, \gamma) D_{m',l'}^{k'}(\alpha, \beta, \gamma) = \frac{8\pi^2}{2k+1} \delta_{k,k'} \delta_{m,m'} \delta_{l,l'}. \quad (\text{C.1.4})$$

### C.1.3 Transformation d'une harmonique sphérique sous une rotation

Considérons la rotation du système de coordonnées représentée par les angles d'Euler  $\{\alpha, \beta, \gamma\}$ . Si  $(\theta, \phi)$  (resp.  $(\theta', \phi')$ ) sont les angles sphériques dans le premier (resp. le second) référentiel, on a la transformation suivante

$$Y_{k,l}(\theta', \phi') = \sum_{|l'| \leq k} D_{l',l}^k(\alpha, \beta, \gamma) Y_{k,l'}(\theta, \phi).$$

### C.1.4 Polynômes de Legendre

Les polynômes de Legendre  $P_k = P_{k,0}$  vérifient la relation d'orthogonalisation

$$\int_{S^2} P_k \left( \frac{d(\Omega_1, \Omega_2)}{R} \right) P_{k'} \left( \frac{d(\Omega_1, \Omega_3)}{R} \right) d\Omega_1 = \frac{\mathcal{S}}{2k+1} \delta_{kk'} P_k \left( \frac{d(\Omega_2, \Omega_3)}{R} \right), \quad (\text{C.1.5})$$

où  $\mathcal{S} = 4\pi R^2$  désigne la surface de la sphère, et  $d(\Omega, \Omega')$  est la distance géodésique entre les points de coordonnées  $\Omega$  et  $\Omega'$ .

La relation suivante, appelée théorème d'addition, relie les harmoniques sphériques aux polynômes de Legendre

$$\sum_{|l| \leq k} Y_{\mathbf{k}}^*(\Omega) Y_{\mathbf{k}}(\Omega') = \frac{2k+1}{4\pi} P_k \left( \cos \left( \frac{d(\Omega, \Omega')}{R} \right) \right). \quad (\text{C.1.6})$$

Enfin, les polynômes de Legendre vérifient la relation asymptotique suivante, appelée relation de Mehler-Heine

$$\lim_{n \rightarrow \infty} P_n(\cos(x/n)) = J_0(x), \quad (\text{C.1.7})$$

où  $J_0$  est la fonction de Bessel d'ordre 0, définie comme suit, pour tout réel  $x$

$$J_0(x) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\theta e^{-ix \cos \theta}.$$

### C.1.5 Symboles $3j$ de Wigner

Les symboles  $3j \begin{pmatrix} k_1 & k_2 & k_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \end{pmatrix}$  sont principalement utilisés pour décrire la composition du moment angulaire en mécanique quantique. Ils sont nuls saufs si la règle de sélection suivante est vérifiée

$$\begin{cases} |l_1| \leq k_1, |l_2| \leq k_2, |l_3| \leq k_3, \\ l_1 + l_2 + l_3 = 0, \\ |k_1 - k_2| \leq k_3 \leq k_1 + k_2. \end{cases} \quad (\text{C.1.8})$$

Dans nos calculs, ils apparaissent lorsque nous avons besoin de calculer le produit de 2 harmoniques

$$Y_{\mathbf{k}_1}(\Omega)Y_{\mathbf{k}_2}(\Omega) = \sum_{k \geq 0, |l| \leq k} \sqrt{\frac{(2k+1)(2k_1+1)(2k_2+1)}{4\pi}} \\ \times \begin{pmatrix} k_1 & k_2 & k \\ l_1 & l_2 & l \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k_1 & k_2 & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} Y_{\mathbf{k}}^*(\Omega),$$

ce qui conduit à la relation intégrale suivante pour le produit de 3 harmoniques

$$\int_{S^2} d\Omega Y_{\mathbf{k}_1}(\Omega)Y_{\mathbf{k}_2}(\Omega)Y_{\mathbf{k}_3}(\Omega) = \sqrt{\frac{(2k_1+1)(2k_2+1)(2k_3+1)}{4\pi}} \\ \times \begin{pmatrix} k_1 & k_2 & k_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k_1 & k_2 & k_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{C.1.9})$$

Les symboles 3j vérifient la relation d'orthogonalisation

$$\sum_{|l_1| \leq k_1, |l_2| \leq k_2} (2k+1) \begin{pmatrix} k_1 & k_2 & k \\ l_1 & l_2 & l \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k_1 & k_2 & k' \\ l_1 & l_2 & l' \end{pmatrix} = \delta_{kk'} \delta_{ll'} \Theta(|k_1 - k_2| \leq k \leq k_1 + k_2),$$

où  $\Theta(|k_1 - k_2| \leq k \leq k_1 + k_2) = 1$  si et seulement si la condition  $|k_1 - k_2| \leq k \leq k_1 + k_2$  est vérifiée, 0 sinon.

Dans le calcul de l'équation de MCT, on utilise le cas particulier

$$\sum_{|l_1| \leq k_1} \begin{pmatrix} k_1 & k_2 & k \\ l_1 & -l_1 & 0 \end{pmatrix}^2 = \frac{1}{2k+1} \Theta(|k_1 - k_2| \leq k \leq k_1 + k_2). \quad (\text{C.1.10})$$

La limite classique de  $\begin{pmatrix} k_1 & k_2 & k_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ , c'est-à-dire la limite pour  $k_1, k_2, k_3 \rightarrow \infty$ , lorsque  $K := k_1 + k_2 + k_3$  est pair, est donnée par [144]

$$\begin{pmatrix} k_1 & k_2 & k_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \approx \frac{2}{\pi \sqrt{-(k_1^4 + k_2^4 + k_3^4) + 2(k_1^2 k_2^2 + k_1^2 k_3^2 + k_2^2 k_3^2)}} \\ \times \Theta(|k_1 - k_2| \leq k_3 \leq k_1 + k_2). \quad (\text{C.1.11})$$

Lorsque  $K$  est impair, les symboles sont nuls.

### C.1.6 Calcul numérique des symboles $3j$

Afin de résoudre l'équation de MCT, nous avons eu besoin de calculer des symboles  $3j$  de la forme  $\begin{pmatrix} k_1 & k_2 & k_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$  pour des grandes valeurs de  $k_1$ ,  $k_2$  et  $k_3$ , jusqu'à plusieurs centaines. Pour ce faire, nous avons dans un premier temps essayé d'utiliser la fonction de la bibliothèque GSL `gsl_sf_coupling_3j`.

Nous nous sommes cependant rendus compte que cette fonction renvoyant des valeurs fausses pour de grandes valeurs des arguments. Par exemple, la valeur obtenue via cette fonction pour  $\begin{pmatrix} 200 & 200 & 200 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2$  est 576, alors que la valeur réelle est environ  $9,1 \cdot 10^{-6}$ ! Ce problème conduisait donc à une totale divergence de nos calculs. Nous avons reprogrammé cette fonction en utilisant sa définition en termes de factorielles [144], donnée ci-dessous. Si  $K = k_1 + k_2 + k_3$  est impair, elle est nulle, sinon

$$\begin{pmatrix} k_1 & k_2 & k_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 = \frac{(k_1 + k_2 - k_3)!(k_1 + k_3 - k_2)!(k_2 + k_3 - k_1)!}{(k_1 + k_2 + k_3)!} \frac{(K/2)!}{(K/2 - k_1)!(K/2 - k_2)!(K/2 - k_3)!}$$

La fonction que nous avons implémentée appelle la fonction `gsl_sf_lnfact` qui calcule le logarithme de la factorielle d'un nombre, ce qui permet d'éviter de générer de très grands nombres et ainsi limite les facteurs d'erreurs.

```
double symbol3j_2(int j1, int j2, int j3)

{int J=j1+j2+j3;
  if ((j3>(j1+j2)) || (j3<abs(j1-j2))) {return(0);}
  else {
    if (J%2 ==0)
    {
      double num1=gsl_sf_lnfact(J-2*j1);
      num1+=gsl_sf_lnfact(J-2*j2);
      num1+=gsl_sf_lnfact(J-2*j3);
      num1+=2*gsl_sf_lnfact(J/2);

      double denom1=2*gsl_sf_lnfact(J/2-j1);
      denom1+=2*gsl_sf_lnfact(J/2-j2);
      denom1+=2*gsl_sf_lnfact(J/2-j3);
      denom1+=gsl_sf_lnfact(J+1);

      double res=num1-denom1;
      if (res<-100) {return(0);}
      else{
        if(res>100) {printf("k1 %d k2 %d k3 %d %lf \n",j1,j2,j3,res);return(exp(100));}
        else{return(exp(res));}
      }
    }
  }
}
```

```

}
else{return(0);}
}
}

```

### C.1.7 Transformée de Fourier

#### Cas euclidien

Notons  $\mathbf{r}$  un élément de  $\mathbb{R}^2$ . Nous choisissons la convention suivante pour la transformée de Fourier (TF)  $\hat{f}(\mathbf{k})$  d'une fonction  $f$ .

$$\begin{cases} \hat{f}(\mathbf{k}) = \int_{\mathbb{R}^2} d\mathbf{r} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} f(\mathbf{r}), \\ f(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{\mathbb{R}^2} d\mathbf{k} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \hat{f}(\mathbf{k}). \end{cases} \quad (\text{C.1.12})$$

La constante 1 n'est pas intégrable mais sa TF au sens des distributions est reliée à la distribution delta

$$\hat{\delta}(\mathbf{k}) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{\mathbb{R}^2} d\mathbf{r} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}. \quad (\text{C.1.13})$$

Pour une fonction isotrope, c'est-à-dire dépendant de  $r = \|\mathbf{r}\|$  uniquement, la TF et son inverse sont données par

$$\begin{cases} \hat{f}(k) = 2\pi \int_0^\infty dr r J_0(kr) f(r), \\ f(r) = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty dk k J_0(kr) \hat{f}(k), \end{cases} \quad (\text{C.1.14})$$

Ceci est un cas particulier de la transformée de Hankel.

#### Cas sphérique

Sur la sphère, nous choisissons la définition de la TF qui donne le résultat classique pour le facteur de structure  $S(k) = \frac{2k+1}{N} \langle \delta\rho_{k,0}^* \delta\rho_{k,0} \rangle$  égale 1 pour un gaz parfait. Cette définition pour une fonction  $f(\Omega)$ , ainsi que la TF inverse sont données ci-dessous

$$\begin{cases} f_{k,l} = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} R^2 \int_{S^2} d\Omega Y_{k,l}^*(\Omega) f(\Omega), \\ f(\Omega) = \sum_{k \geq 0, |l| \leq k} \sqrt{\frac{2k+1}{4\pi}} \frac{1}{R^2} Y_{k,l}(\Omega) f_{k,l}. \end{cases} \quad (\text{C.1.15})$$

Pour une fonction isotrope, c'est-à-dire ne dépendant que de  $\theta$ , la TF ne dépend que de  $k$  et on a

$$\begin{cases} f_k = 2\pi R^2 \int_0^\pi d\theta \sin(\theta) P_k(\cos \theta) f(\theta), \\ f(\theta) = \sum_{k \geq 0} \frac{2k+1}{S} P_k(\cos \theta) f_k. \end{cases} \quad (\text{C.1.16})$$

### C.1.8 Transformée de Fourier et produit de convolution

Considérons deux fonctions isotropes  $a(\theta)$ ,  $b(\theta)$ . Leur produit de convolution est donné par

$$c(\theta) = \int_{S^2} a(\theta'^{(\Omega)}) b(\theta') d\Omega',$$

$\Omega'^{(\Omega)} = (\theta'^{(\Omega)}, \phi'^{(\Omega)})$  désignant la position  $\Omega'$  après un changement de référentiel envoyant la position  $\Omega = (\theta, \phi)$  au sommet. Le choix de ce référentiel n'est pas unique. La distance  $R\theta'^{(\Omega)}$  est l'analogue de la distance  $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$  qui interviendrait dans le produit de convolution euclidien : il s'agit de la distance entre la position initiale  $\Omega$  et la position  $\Omega'$  sur laquelle on intègre.

En utilisant (C.1.16), on obtient

$$\begin{aligned} c(\theta) &= (a * b)(\theta) = \sum_{k, k'} a_k b_{k'} \frac{(2k+1)(2k'+1)}{S^2} \int_{S^2} P_k(\cos(\theta')) P_{k'}(\cos(\theta'^{(\theta)})) d\Omega', \\ &= \sum_k \frac{2k+1}{S} P_k(\cos(\theta')) a_k b_k, \end{aligned}$$

où nous avons utilisé (C.1.5). Donc  $c(\mathbf{r})$  ne dépend que de  $r$ . Enfin, en utilisant (C.1.16) pour  $c(r)$ , on trouve

$$c_k = (a * b)_k = a_k b_k. \quad (\text{C.1.17})$$

On retrouve la propriété usuelle selon laquelle la TF d'un produit de convolution est le produit des TF. Cette propriété n'est vraie sur la sphère que parce que nous avons choisi la bonne définition de la TF qui converge vers la TF euclidienne usuelle lorsque  $R \rightarrow \infty$  (voir section suivante). Avec une autre définition, il y aurait un facteur numérique supplémentaire dans (C.1.17).

### C.1.9 Lien entre les transformées de Fourier euclidienne et sphérique

Regardons la limite lorsque  $R \rightarrow \infty$  de (C.1.16). L'entier  $k$  est remplacé par  $k'R$  avec  $k'$  fini et  $R \rightarrow \infty$ . En posant  $\theta = r/R$ , on trouve

$$\begin{aligned} f_k &\approx 2\pi R^2 \int_0^{\pi R} \frac{dr}{R} \sin(r/R) P_{k'R}(\cos(r/R)) f(r/R), \\ &\approx 2\pi R \int_0^{\pi R} dr \sin(r/R) J_0(k'r) f(r/R), \end{aligned}$$

où nous avons utilisé la propriété de Mehler-Heine (C.1.7). En introduisant  $\tilde{f}(r) = f(r/R)$  qui est indépendant de  $R$  et en se servant du fait que la seule contribution significative à l'intégrale est obtenue pour  $r \ll R$ , on trouve

$$\begin{aligned} f_k &\approx 2\pi R \int_0^{\pi R} dr r/R J_0(k'r) f(r/R), \\ &\approx 2\pi \int_0^\infty dr r J_0(k'r) \tilde{f}(r), \\ &\approx \hat{\tilde{f}}(k'). \end{aligned}$$

On obtient donc la TF (C.1.14) de  $\tilde{f}$ .

### C.1.10 Transformée de Laplace

La transformée de Laplace (TL) d'une fonction  $u(k, t)$  par rapport au temps  $t$  est donnée par

$$\tilde{u}(k, z) = \int_0^\infty dt e^{-zt} u(k, t). \quad (\text{C.1.18})$$

Tout comme la TF, la TL vérifie la propriété de convolution. Si on note  $(a * b)(t) = \int_0^t d\tau a(t - \tau) b(\tau)$ , on a

$$\widetilde{(a * b)}(k, z) = \tilde{a}(k, z) \tilde{b}(k, z).$$

Une autre propriété utile est la propriété asymptotique

$$\lim_{z \rightarrow 0} z \tilde{u}(k, z) = \lim_{t \rightarrow \infty} u(k, t). \quad (\text{C.1.19})$$

### C.1.11 Fonctionnelles et dérivées fonctionnelles

Rappelons quelques propriétés des fonctionnelles et de leurs dérivées. Nous ne précisons pas ici la topologie et notons formellement  $\mathbf{r}$  la position d'une particule dans l'espace considéré. L'inverse d'une fonctionnelle  $G[\mathbf{r}, \mathbf{r}']$ , sous réserve d'existence, est définie par

$$\int G[\mathbf{r}, \mathbf{r}'] G^{-1}[\mathbf{r}'', \mathbf{r}'] d\mathbf{r}'' = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (\text{C.1.20})$$

La règle de composition pour une fonctionnelle  $F$  s'écrit

$$\frac{\delta F}{\delta \phi(x)} = \int \frac{\delta F}{\delta \psi(x')} \frac{\delta \psi(x')}{\delta \phi(x)} dx'. \quad (\text{C.1.21})$$

La dérivée de  $G^{-1}$  est donnée par

$$\frac{\delta}{\delta \psi(\mathbf{r}'')} G^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = - \int G^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) \frac{\delta}{\delta \psi(\mathbf{r}'')} G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) G^{-1}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}') d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (\text{C.1.22})$$

Cette formule est l'analogie de  $(1/f)' = -(1/f) \cdot f' \cdot (1/f)$  pour une fonction  $f$  d'une variable réelle, dérivable.

## C.2 Propriétés physiques

### C.2.1 Moyenne canonique

Rappelons l'expression de la distribution canonique pour notre système, dans l'espace des phases  $(S^2)^N \times (\mathbb{R}^2)^N$ , où  $(S^2)^N$  représente l'espace des  $N$  positions et  $(\mathbb{R}^2)^N$  celui des  $N$  impulsions. La probabilité qu'une configuration soit dans le volume infinitésimal  $[\Omega_1, \Omega_1 + d\Omega_1] \times \dots \times [\Omega_N, \Omega_N + d\Omega_N] \times [p_1, p_1 + dp_1] \times \dots \times [p_N, p_N + dp_N]$  est donnée par

$$P(\Omega_1, \dots, \Omega_N, p_1, \dots, p_N) = \frac{1}{Z} d\Omega_1 \dots d\Omega_N dp_1 \dots dp_N e^{-\beta H(\{\Omega_j, p_j\})},$$

où la fonction de partition est donnée par

$$Z = \int d\Omega_1 \dots d\Omega_N dp_1 \dots dp_N e^{-\beta H(\{\Omega_j, p_j\})},$$

avec le Hamiltonien  $H(\{\Omega_j, p_j\}) = \sum_{j=1}^N \frac{p_j^2}{2m} + V(\{\Omega_j\})$ . En séparant la partie cinétique de la partie potentielle dans  $Z$ , on obtient

$$\begin{cases} Z = Z_{\text{cin}} Z_{\text{pot}}, \\ Z_{\text{cin}} = \int dp_1 \dots dp_N e^{-\beta \sum_{j=1}^N \frac{p_j^2}{2m}} = \left( \frac{2\pi k_B T}{m} \right)^{N/2}, \\ Z_{\text{pot}} = \int d\Omega_1 \dots d\Omega_N e^{-\beta V(\{\Omega_j\})}. \end{cases}$$

Le théorème d'équipartition de l'énergie s'écrit

$$\begin{cases} \left\langle \frac{p_\theta^2}{2m} \right\rangle = \frac{k_B T}{2}, \\ \left\langle \frac{p_\phi^2}{2m} \right\rangle = \frac{k_B T}{2}. \end{cases}$$

### C.2.2 Moyenne d'une fonction dépendant d'une seule position

L'invariance par rotation de  $H$  a une conséquence mathématique intéressante. La moyenne d'une fonction intégrable  $f(\Omega_i)$  dépendant uniquement de la position  $\Omega_i = (\theta_i, \phi_i)$  de la particule  $i$ , se réduit à la moyenne uniforme sur les angles. En effet, on a

$$\langle f(\Omega_i) \rangle = \frac{1}{Z_{\text{pot}}} \int d\Omega_i f(\Omega_i) \int \prod_{j \neq i} d\Omega_j e^{-\beta V(\{\Omega_j\})}.$$

L'idée est alors de montrer que  $I(\Omega_i) := \int \prod_{j \neq i} d\Omega_j e^{-\beta V(\{\Omega_j\})}$  ne dépend pas de  $\Omega_i$ . Décomposons  $V(\{\Omega_j\})$  comme la somme du potentiel exercé sur  $i$  et de la partie complémentaire exercée sur les autres particules

$$V(\{\Omega_j\}) = V_i(\{\Omega_j\}) + V_{\neq i}(\{\Omega_j\}),$$

où

$$\begin{cases} V_i(\{\Omega_j\}) = \sum_{j=1, j \neq i}^N v(r_{i,j}), \\ V_{\neq i}(\{\Omega_j\}) = \frac{1}{2} \sum_{k \neq j} v(r_{k,j}), \end{cases}$$

avec  $r_{i,j}$  la distance entre les positions  $\Omega_i$  et  $\Omega_j$ . Effectuons à présent un changement de base envoyant  $i$  au sommet de la sphère. Dans un tel référentiel, la distance de  $i$  à  $j$  est  $R\theta'_j$  et on a

$$V_i(\{\Omega'_j\}) = \sum_{j \neq i} v(R\theta'_j),$$

qui ne dépend pas de  $\Omega_i$ . Le jacobien de cette rotation vaut 1 et on a donc

$$I(\Omega_i) = \int \prod_{j \neq i} d\Omega_j e^{-\beta \sum_{j \neq i} v(R\theta'_j)} e^{-\beta V_{\neq i}(\{\Omega'_j\})},$$

qui ne dépend pas de  $\Omega_i$ . Finalement

$$\langle f(\Omega_i) \rangle = \frac{1}{4\pi} \int_{0 \leq \theta_i \leq \pi, 0 \leq \phi_i \leq 2\pi} d\theta_i d\phi_i \sin(\theta_i) f(\theta_i, \phi_i).$$

Cette propriété est très utile pour dériver les équations de MCT parce qu'elle permet de calculer certains coefficients sans utiliser la forme explicite de l'énergie potentielle. En particulier

$$\langle Y_{\mathbf{k}}^* Y_{\mathbf{k}} \rangle = \frac{1}{4\pi}. \quad (\text{C.2.1})$$

Remarquons aussi que si  $f$  dépend uniquement de  $\theta_i$ ,

$$\langle f(\theta_i) \rangle = \frac{1}{2} \int_0^\pi d\theta_i \sin(\theta_i) f(\theta_i).$$

### C.2.3 Facteurs de structure sur la sphère

Le corrélateur de densité est défini par l'équation

$$S_{kl,k'l'}(t) = \frac{1}{N} \langle \delta\rho_{k,l}^*(0) \delta\rho_{k',l'}(t) \rangle,$$

où  $\delta\rho_{k,l} = \rho_{k,l} - \langle \rho_{k,l} \rangle$  est la fluctuation de densité du mode  $(k, l)$ .

En utilisant la transformée de Fourier (C.1.15) on a

$$\rho_{k,l} = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \sum_i Y_{k,l}^*(\Omega_i).$$

Le corrélateur s'annule pour  $k = k' = l = l' = 0$ , sinon

$$S_{kl,k'l'}(t) = \frac{4\pi}{(2k+1)N} \sum_{i,j} \langle Y_{k,l}^*(\Omega_i) Y_{k',l'}(\Omega_j(t)) \rangle.$$

Cette expression se simplifie grâce aux propriétés des harmoniques sphériques. En changeant de référentiel de sorte à envoyer  $i$  au sommet, on a

$$Y_{k',l'}(\Omega_j(t)) = \sum_{|m'|\leq k'} D_{m',l'}^{k'}(0, \theta_i, \phi_i) Y_{k,m'}(\Omega_j^{(\Omega_i)}(t)),$$

où  $\Omega_j^{(\Omega_i)}(t)$  est la position de  $j$  dans le nouveau référentiel.

Ainsi

$$\langle Y_{k,l}^*(\Omega_i) Y_{k',l'}(\Omega_j(t)) \rangle = \sum_{|m'|\leq k'} \langle Y_{k,l}^*(\Omega_i) D_{m',l'}^{k'}(0, \theta_i, \phi_i) Y_{k,m'}(\Omega_j^{(\Omega_i)}(t)) \rangle.$$

Les positions  $\Omega_i$  et  $\Omega_j^{(\Omega_i)}$  sont indépendantes, d'où  $\langle Y_{k,l}^*(\Omega_i) D_{m',l'}^{k'}(0, \theta_i, \phi_i) Y_{k,m'}(\Omega_j^{(\Omega_i)}(t)) \rangle = \langle Y_{k,l}^*(\Omega_i) D_{m',l'}^{k'}(0, \theta_i, \phi_i) \rangle \langle Y_{k,m'}(\Omega_j^{(\Omega_i)}(t)) \rangle$ . Grâce à (C.1.3) et (C.1.4), on trouve

$$\langle Y_{k,l}^*(\Omega_i) Y_{k',l'}(\Omega_j(t)) \rangle = \delta_{k,k'} \delta_{l,l'} \frac{1}{\sqrt{4\pi(2k+1)}} \langle Y_{k,0}(\Omega_j^{(\Omega_i)}(t)) \rangle,$$

qui est indépendant de  $l$ . Finalement

$$\langle Y_{k,l}^*(\Omega_i) Y_{k',l'}(\Omega_j(t)) \rangle = \delta_{k,k'} \delta_{l,l'} \langle Y_{k,0}^*(\Omega_i) Y_{k,0}(\Omega_j^{(\Omega_i)}(t)) \rangle. \quad (\text{C.2.2})$$

Donc le seul corrélateur non nul est  $S_{k_0,k_0}(t)$ . Le facteur de structure dynamique est défini comme

$$\begin{aligned} S(k, k', t) &= \frac{1}{N} \sum_{|l|\leq k, |l'|\leq k'} \langle \delta \rho_{k,l}^*(0) \delta \rho_{k',l'}(t) \rangle, \\ &= \frac{2k+1}{N} \delta_{k,k'} \langle \delta \rho_{k,0}^*(0) \delta \rho_{k,0}(t) \rangle. \end{aligned} \quad (\text{C.2.3})$$

Par (C.2.2),  $S(k, k', t)$  est non nul uniquement pour  $k = k'$ . On note alors  $F(k, t)$  le facteur de structure dynamique total,  $F_s(k, t)$  la fonction intermédiaire incohérente (obtenue en prenant  $i = j$  dans la somme), et  $S(k) = S(k, k, 0)$  le facteur de structure statique. Ainsi

$$\begin{cases} F(k, t) = \frac{4\pi}{N} \sum_{i,j} \langle Y_{k,0}^*(\Omega_i) Y_{k,0}(\Omega_j(t)) \rangle, \\ F_s(k, t) = \frac{4\pi}{N} \sum_i \langle Y_{k,0}^*(\Omega_i) Y_{k,0}(\Omega_i(t)) \rangle, \\ S(k) = \frac{4\pi}{N} \sum_{i,j} \langle Y_{k,0}^*(\Omega_i) Y_{k,0}(\Omega_j) \rangle. \end{cases}$$

Ces corrélateurs s'expriment aussi à l'aide de polynômes de Legendre grâce au théorème d'addition ((C.1.6))

$$\begin{cases} F(k, t) = \frac{1}{N} \sum_{i,j} \left\langle P_k \left( \cos \left( \frac{r_{i,j}(t)}{R} \right) \right) \right\rangle, \\ F_s(k, t) = \frac{1}{N} \sum_i \left\langle P_k \left( \cos \left( \frac{r_i(t)}{R} \right) \right) \right\rangle, \\ S(k) = \frac{1}{N} \sum_{i,j} \left\langle P_k \left( \cos \left( \frac{r_{i,j}}{R} \right) \right) \right\rangle, \end{cases}$$

où  $r_{i,j}(t)$  (resp.  $r_i(t)$ ,  $r_{i,j}$ ) désigne la distance géodésique entre  $\Omega_i(0)$  et  $\Omega_j(t)$  (resp. entre  $\Omega_i(0)$  et  $\Omega_i(t)$ ,  $\Omega_i(0)$  et  $\Omega_j(0)$ ).

### C.3 Détails sur la MCT

#### C.3.1 Calcul de $C_k(0)$

Par définition de  $S(k) = F(k, 0)$ , on a  $C_k(0) = \begin{pmatrix} \frac{NS(k)}{2k+1} & 0 \\ 0 & \langle \delta \dot{\rho}_{k,0}^*(0) \delta \dot{\rho}_{k,0}(0) \rangle \end{pmatrix}$ . En utilisant les covariances des vitesses des particules

$$\begin{cases} \langle v_{\theta_i} v_{\theta_j} \rangle = \langle v_{\phi_i} v_{\phi_j} \rangle = 0, \text{ si } i \neq j, \\ \langle v_{\theta_i} v_{\phi_i} \rangle = 0, \\ \langle v_{\theta_i}^2 \rangle = \langle v_{\phi_i}^2 \rangle = \frac{k_B T}{m}, \end{cases}$$

il vient

$$\langle \delta \dot{\rho}_{k,0}^*(0) \delta \dot{\rho}_{k,0}(0) \rangle = \frac{4\pi k_B T}{mR^2(2k+1)} \sum_{i=1}^N \left\langle \frac{\partial Y_{k,0}^*}{\partial \theta_i} \frac{\partial Y_{k,0}}{\partial \theta_i} \right\rangle + \left\langle \frac{1}{\sin^2(\theta_i)} \frac{\partial Y_{k,0}^*}{\partial \phi_i} \frac{\partial Y_{k,0}}{\partial \phi_i} \right\rangle.$$

Les moyennes sur les positions sont exprimées par une intégration par partie

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{\partial Y_{k,0}^*}{\partial \theta_i} \frac{\partial Y_{k,0}}{\partial \theta_i} \right\rangle &= \frac{1}{2} \int_0^\pi d\theta \sin \theta \frac{\partial Y_{k,0}^*}{\partial \theta} \frac{\partial Y_{k,0}}{\partial \theta}, \\ &= -\frac{1}{2} \int_0^\pi d\theta \sin \theta Y_{k,0}^* \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial Y_{k,0}}{\partial \theta} \right), \\ &= -\left\langle Y_{k,0}^* \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial Y_{k,0}}{\partial \theta} \right) \right\rangle. \end{aligned}$$

De même

$$\left\langle \frac{1}{\sin^2 \theta_i} \frac{\partial Y_{k,0}^*}{\partial \phi_i} \frac{\partial Y_{k,0}}{\partial \phi_i} \right\rangle = -\left\langle Y_{k,0}^* \frac{1}{\sin^2 \theta_i} \frac{\partial^2 Y_{k,0}}{\partial \phi_i^2} \right\rangle.$$

Donc

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{\partial Y_{k,0}^*}{\partial \theta_i} \frac{\partial Y_{k,0}}{\partial \theta_i} + \frac{1}{\sin^2 \theta_i} \frac{\partial Y_{k,0}^*}{\partial \phi_i} \frac{\partial Y_{k,0}}{\partial \phi_i} \right\rangle &= -\langle Y_{k,0}^* \Delta Y_{k,0} \rangle = k(k+1) \langle Y_{k,0}^* Y_{k,0} \rangle, \\ &= \frac{k(k+1)}{4\pi}, \end{aligned}$$

où nous avons utilisé (C.1.1), (C.1.2), et (C.2.1). Finalement

$$\langle \delta \dot{\rho}_{k,0}^*(0) \delta \dot{\rho}_{k,0}(0) \rangle = \frac{4\pi N k_B T}{m \mathcal{S}} \frac{k(k+1)}{2k+1}.$$

### C.3.2 Expression de $U_{\mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4, \mathbf{k}} = \langle \delta \dot{\rho}_{\mathbf{k}_3}^* \delta \rho_{\mathbf{k}_4}^* \delta \dot{\rho}_{\mathbf{k}} \rangle$

En découplant les positions et les vitesses et en moyennant sur les vitesses, on a

$$U_{\mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4, \mathbf{k}} = \frac{k_B T}{m} \sqrt{\frac{4\pi}{2k_4 + 1}} \sum_{i,j=1}^N \langle \alpha_{\mathbf{k}_3}(\Omega_i)^* \alpha_{\mathbf{k}}(\Omega_i) Y_{\mathbf{k}_4}(\Omega_j) \rangle.$$

Introduisons alors  $I_{\mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4, \mathbf{k}}(i, j) = \langle \alpha_{\mathbf{k}_3}(\Omega_i)^* \alpha_{\mathbf{k}}(\Omega_i) Y_{\mathbf{k}_4}(\Omega_j) \rangle$ . Il vient

$$\begin{aligned} I_{\mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4, \mathbf{k}}(i, j) &= \frac{(4\pi)^{3/2}}{R^2} \frac{1}{\sqrt{(2k+1)(2k_3+1)(2k_4+1)}} \langle \nabla Y_{\mathbf{k}_3}(\Omega_i) \nabla Y_{\mathbf{k}}(\Omega_i) Y_{\mathbf{k}_4}(\Omega_j) \rangle, \\ &= \frac{(4\pi)^{5/2}}{\mathcal{S}} \frac{1}{\sqrt{(2k+1)(2k_3+1)(2k_4+1)}} \langle \nabla Y_{\mathbf{k}_3}(\Omega_i) \nabla Y_{\mathbf{k}}(\Omega_i) Y_{\mathbf{k}_4}(\Omega_j) \rangle. \end{aligned}$$

On pourrait songer à développer cette expression en utilisant les formules donnant les dérivées de  $Y_{k,l}$  par rapport à  $\theta$  et  $\phi$ . Ceci n'est cependant pas judicieux et conduit à des expressions compliquées. Au lieu de cela, nous allons exprimer cette fonction uniquement en fonction de Laplaciens, en utilisant l'identité

$$\nabla f \cdot \nabla g = \frac{1}{2} \{ \Delta(fg) - f\Delta g - g\Delta f \}.$$

On obtient alors

$$I_{\mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4, \mathbf{k}}(i, j) = I_1(i, j) + I_2(i, j) + I_3(i, j),$$

avec

$$\begin{aligned}
I_1(i, j) &= -\frac{(4\pi)^{5/2}}{2\mathcal{S}} \frac{1}{\sqrt{(2k+1)(2k_3+1)(2k_4+1)}} \langle Y_{\mathbf{k}}(\Omega_i) \Delta Y_{\mathbf{k}_3}(\Omega_i) Y_{\mathbf{k}_4}(\Omega_j) \rangle, \\
&= \frac{(4\pi)^{5/2}}{2\mathcal{S}} \frac{k_3(k_3+1)}{\sqrt{(2k+1)(2k_3+1)(2k_4+1)}} \langle Y_{\mathbf{k}}(\Omega_i) Y_{\mathbf{k}_3}(\Omega_i) Y_{\mathbf{k}_4}(\Omega_j) \rangle, \\
I_2(i, j) &= -\frac{(4\pi)^{5/2}}{2\mathcal{S}} \frac{1}{\sqrt{(2k+1)(2k_3+1)(2k_4+1)}} \langle \Delta Y_{\mathbf{k}}(\Omega_i) Y_{\mathbf{k}_3}(\Omega_i) Y_{\mathbf{k}_4}(\Omega_j) \rangle, \\
&= \frac{(4\pi)^{5/2}}{2\mathcal{S}} \frac{k(k+1)}{\sqrt{(2k+1)(2k_3+1)(2k_4+1)}} \langle Y_{\mathbf{k}}(\Omega_i) Y_{\mathbf{k}_3}(\Omega_i) Y_{\mathbf{k}_4}(\Omega_j) \rangle, \\
I_3(i, j) &= \frac{(4\pi)^{5/2}}{2\mathcal{S}} \frac{1}{\sqrt{(2k+1)(2k_3+1)(2k_4+1)}} \langle \Delta [Y_{\mathbf{k}}(\Omega_i) Y_{\mathbf{k}_3}(\Omega_i)] Y_{\mathbf{k}_4}(\Omega_j) \rangle.
\end{aligned}$$

Pour calculer ces trois termes, on exprime le produit des deux premières harmoniques comme combinaison linéaire d'harmoniques grâce aux symboles  $3j$  :

$$Y_{\mathbf{k}}(\Omega_i) Y_{\mathbf{k}_3}(\Omega_i) = \sum_{k', l'} \sqrt{\frac{(2k+1)(2k_3+1)(2k'+1)}{4\pi}} \begin{pmatrix} k_3 & k' & k \\ l_3 & l' & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k_3 & k' & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} Y_{k', l'}^*(\Omega_i).$$

Puisque  $\langle Y_{k', l'}^*(\Omega_i) Y_{k_4, l_4}(\Omega_j) \rangle = \delta_{k', k_4} \delta_{l', l_4} \langle Y_{k_4, l_4}^*(\Omega_i) Y_{k_4, l_4}(\Omega_j) \rangle$  d'après la relation (C.2.2), il vient

$$\begin{cases}
I_1(i, j) = \frac{(4\pi)^2}{2\mathcal{S}} k_3(k_3+1) \begin{pmatrix} k_3 & k_4 & k \\ l_3 & l_4 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k_3 & k_4 & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \langle Y_{\mathbf{k}_4}^*(\Omega_i) Y_{\mathbf{k}_4}(\Omega_j) \rangle, \\
I_2(i, j) = \frac{(4\pi)^2}{2\mathcal{S}} k(k+1) \begin{pmatrix} k_3 & k_4 & k \\ l_3 & l_4 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k_3 & k_4 & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \langle Y_{\mathbf{k}_4}^*(\Omega_i) Y_{\mathbf{k}_4}(\Omega_j) \rangle, \\
I_3(i, j) = -\frac{(4\pi)^2}{2\mathcal{S}} k_4(k_4+1) \begin{pmatrix} k_3 & k_4 & k \\ l_3 & l_4 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k_3 & k_4 & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \langle Y_{\mathbf{k}_4}^*(\Omega_i) Y_{\mathbf{k}_4}(\Omega_j) \rangle.
\end{cases}$$

Finalement, en sommant sur  $i$  et  $j$ , on obtient

$$\begin{aligned}
U_{\mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4, \mathbf{k}} &= \frac{Nk_B T}{m\mathcal{S}} 2\pi \{k(k+1) + k_3(k_3+1) - k_4(k_4+1)\} \\
&\quad \times \begin{pmatrix} k_3 & k_4 & k \\ l_3 & l_4 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k_3 & k_4 & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} S(k_4).
\end{aligned}$$

Ce terme est nul sauf si  $l_3 + l_4 = 0$ .

### C.3.3 Coefficients de $D^{-1}$

La matrice  $D$  peut être vue comme une matrice à deux indices  $\tilde{i}, \tilde{j}$  qui sont chacun une paire de couples :  $\tilde{i} = \{\mathbf{i}_1, \mathbf{i}_2\}$ ,  $\tilde{j} = \{\mathbf{j}_1, \mathbf{j}_2\}$  avec la relation d'équivalence  $\tilde{i} = \tilde{j}$  si et seulement si  $\mathbf{i}_1 = \mathbf{j}_1$  et  $\mathbf{i}_2 = \mathbf{j}_2$  ou  $\mathbf{i}_1 = \mathbf{j}_2$  et  $\mathbf{i}_2 = \mathbf{j}_1$  (ce qui correspond aux deux

seules égalités possibles pour que  $D_{\tilde{i},\tilde{j}} = D_{\mathbf{i}_1\mathbf{j}_1\mathbf{i}_2\mathbf{j}_2}$  soit non nul).  $D^{-1}$  est définie de façon similaire à l'inverse d'une matrice usuelle par :

$$\sum_{\tilde{k}} [D^{-1}]_{\tilde{i},\tilde{k}} \cdot D_{\tilde{k},\tilde{j}} = I_{\tilde{i},\tilde{j}},$$

avec  $I_{\tilde{i},\tilde{j}}$  le  $\{\tilde{i},\tilde{j}\}$ -ème coefficient la matrice identité vérifiant  $M.I = I.M$  pour toute matrice  $M$ . Par analogie avec l'expression usuelle de l'identité, et en tenant compte de la relation d'égalité entre  $\tilde{i}$  et  $\tilde{j}$  qui symétrise les deux composantes on a

$$I_{\tilde{i},\tilde{j}} = \frac{1}{2}(\delta_{\mathbf{i}_1,\mathbf{j}_1}\delta_{\mathbf{i}_2,\mathbf{j}_2} + \delta_{\mathbf{i}_1,\mathbf{j}_2}\delta_{\mathbf{i}_2,\mathbf{j}_1}).$$

On en déduit alors l'expression de  $D^{-1}$ .

$$[D^{-1}]_{\mathbf{k}_1\mathbf{k}_2,\mathbf{k}_3\mathbf{k}_4} = \frac{(2k_1+1)(2k_2+1)}{4N^2S(k_1)S(k_2)}(\delta_{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_3}\delta_{\mathbf{k}_2,\mathbf{k}_4} + \delta_{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_4}\delta_{\mathbf{k}_2,\mathbf{k}_3}).$$

### C.3.4 Réécriture de $K(k, t)$ et limite euclidienne

Introduisons

$$I(k, t) = \int_{\mathbb{R}^2} d\mathbf{k}_1 |\tilde{V}_{\mathbf{k}-\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_1}|^2 F(k_1, t) F(|\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}|, t),$$

qui se réécrit

$$I(k, t) = \int_{\mathbb{R}^2 \times \mathbb{R}^2} d\mathbf{k}_1 d\mathbf{k}_2 \delta(\mathbf{k} - (\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2)) |\tilde{V}_{\mathbf{k}_2,\mathbf{k}_1}|^2 F(k_1, t) F(k_2, t),$$

de sorte que  $K(k, t) = \frac{\rho k_B T}{8\pi^2 m} I(k, t)$ . Introduisons à présent les angles  $\theta_1, \theta_2$  entre  $\mathbf{k}$  (qui est fixé) et  $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2$ , respectivement. Alors

$$\begin{aligned} I(k, t) &= \int_{\mathbb{R}^+ \times \mathbb{R}^+} dk_1 k_1 dk_2 k_2 F(k_1, t) F(k_2, t) J(k, k_1, k_2), \\ J(k, k_1, k_2) &= \int_{[0,2\pi] \times [0,2\pi]} d\theta_1 d\theta_2 \delta(k - (k_1 \cos \theta_1 + k_2 \cos \theta_2)) \delta(k_1 \sin \theta_1 + k_2 \sin \theta_2) \\ &\quad \times [k_1 \cos \theta_1 c(k_1) + k_2 \cos \theta_2 c(k_2)]^2. \end{aligned}$$

Nous allons expliciter  $J(k, k_1, k_2)$ . Supposons d'abord que  $k_1 \geq k_2$ . On effectue le changement de variables

$$(S(x, y)) \begin{cases} x = k_1 \cos \theta_1 + k_2 \cos \theta_2, \\ y = k_1 \sin \theta_1 + k_2 \sin \theta_2. \end{cases}$$

Le jacobien de cette transformation s'écrit, en fonction de  $\theta_1, \theta_2$ ,

$$\Delta(\theta_1, \theta_2) = k_1 k_2 |-\sin \theta_1 \cos \theta_2 + \sin \theta_2 \cos \theta_1|.$$

Il serait compliqué d'exprimer ce jacobien en fonction de  $x$  et  $y$  dans le cas général, mais nous n'avons pas besoin de le faire puisque nous intégrons un produit de  $\delta$ . Nous ne résolvons ( $S(x, y)$ ) que pour  $x = k$  et  $y = 0$ , ce qui conduit à

$$(S(k, 0)) \Leftrightarrow \begin{cases} k_1 - k_2 \leq k \leq k_1 + k_2, \\ \cos \theta_1 = \frac{k^2 - k_2^2 + k_1^2}{2kk_1}, \\ \cos \theta_2 = \frac{k^2 + k_2^2 - k_1^2}{2kk_2}, \\ \sin \theta_1 = \epsilon \frac{1}{2kk_1} \sqrt{-k^4 - k_1^4 - k_2^4 + 2(k^2k_1^2 + k^2k_2^2 + k_1^2k_2^2)}, \\ \sin \theta_2 = -\epsilon \frac{1}{2kk_2} \sqrt{-k^4 - k_1^4 - k_2^4 + 2(k^2k_1^2 + k^2k_2^2 + k_1^2k_2^2)}, \end{cases}$$

où  $\epsilon \in \{-1, 1\}$ . Le jacobien s'écrit alors

$$\Delta(x = k, y = 0) = \frac{1}{2} \sqrt{-k^4 - k_1^4 - k_2^4 + 2(k^2k_1^2 + k^2k_2^2 + k_1^2k_2^2)}.$$

D'où

$$J(k, k_1, k_2) = \frac{2}{\sqrt{-k^4 - k_1^4 - k_2^4 + 2(k^2k_1^2 + k^2k_2^2 + k_1^2k_2^2)}} \int_{-(k_1+k_2)}^{k_1+k_2} dy \delta(y) \\ \times \int_{\Sigma(k_1, k_2, y)} dx \delta(k - x) \left[ \frac{k^2 - k_2^2 + k_1^2}{2k} c(k_1) + \frac{k^2 + k_2^2 - k_1^2}{2k} c(k_2) \right]^2,$$

où  $\Sigma(k_1, k_2, y)$  est le domaine d'intégration de  $x$ . Nous n'avons besoin de le déterminer que pour  $y = 0$  grâce au  $\delta(y)$ .

Résolvons ( $S(x, 0)$ ) pour  $\theta_2$  fixé. On a

$$(S(x, 0)) \Leftrightarrow \begin{cases} \sin \theta_1 = -\frac{k_2}{k_1} \sin \theta_2, \\ x = k_1 \cos \theta_1 + k_2 \cos \theta_2, \end{cases}$$

La première équation admet deux solutions  $\theta_1^*(k_1, k_2, \theta_2)$ ,  $\pi - \theta_1^*$  puisque  $k_2/k_1 \leq 1$ . Donc  $x$  a deux expressions possibles

$$x_{\pm}(\theta_2) = k_2 \cos \theta_2 \pm \sqrt{k_1^2 - k_2^2 + k_2^2 \cos^2 \theta_2}.$$

La solution  $x_-$  est toujours strictement négative et n'a donc pas de contribution en raison du  $\delta(k - x)$ . L'autre solution  $x_+$  est toujours positive : elle décroît de  $k_1 + k_2$  à  $k_1 - k_2$  entre 0 et  $\pi$  puis croît jusqu'à  $k_1 + k_2$ . Il faut donc séparer l'intégrale  $\int_0^{2\pi} d\theta_2$  en  $\int_0^{\pi} d\theta_2 + \int_{\pi}^{2\pi} d\theta_2$  et le changement de variables de  $\theta_2$  à  $x_+$  va décroître dans la première intégrale et croître dans la suivante. Donc

$$\int_{\Sigma(k_1, k_2, y=0)} dx \delta(k - x) = 2 \int_{k_1 - k_2}^{k_1 + k_2} dx \delta(k - x), \\ = 2\Theta(k_1 - k_2 \leq k \leq k_1 + k_2),$$

où  $\Theta(k_1 - k_2 \leq k \leq k_1 + k_2)$  vaut 1 si  $k_1 - k_2 \leq k \leq k_1 + k_2$ , et 0 sinon.

Finalement, en utilisant  $\int_{-(k_1+k_2)}^{k_1+k_2} dy \delta(y) = 1$ , on obtient

$$J(k, k_1, k_2) = \frac{1}{k^2 \sqrt{-k^4 - k_1^4 - k_2^4 + 2(k^2 k_1^2 + k^2 k_2^2 + k_1^2 k_2^2)}} \\ \times [(k^2 - k_2^2 + k_1^2)c(k_1) + (k^2 + k_2^2 - k_1^2)c(k_2)]^2 \Theta(k_1 - k_2 \leq k \leq k_1 + k_2).$$

Nous avons supposé  $k_1 \geq k_2$  jusqu'ici. Par symétrie, on a pour  $k_1$  et  $k_2$  quelconques

$$J(k, k_1, k_2) = \frac{1}{k^2 \sqrt{-k^4 - k_1^4 - k_2^4 + 2(k^2 k_1^2 + k^2 k_2^2 + k_1^2 k_2^2)}} \\ \times [(k^2 - k_2^2 + k_1^2)c(k_1) + (k^2 + k_2^2 - k_1^2)c(k_2)]^2 \Theta(|k_1 - k_2| \leq k \leq k_1 + k_2).$$

Enfin le terme de mémoire se réécrit

$$K(k, t) = \frac{\rho k_B T}{8\pi^2 k^2 m} \int_0^\infty dk_1 \int_{|k-k_1|}^{k+k_1} dk_2 \frac{k_1 k_2}{\sqrt{-k^4 - k_1^4 - k_2^4 + 2(k^2 k_1^2 + k^2 k_2^2 + k_1^2 k_2^2)}} \\ \times [(k^2 - k_2^2 + k_1^2)c(k_1) + (k^2 + k_2^2 - k_1^2)c(k_2)]^2 F(k_1, t) F(k_2, t).$$

### C.3.5 Equation d'Ornstein-Zernike et approximation de convolution

Dans cette partie, nous introduisons les fonctions de corrélation permettant de dériver l'équation d'Ornstein-Zernike (OZ) et l'approximation de convolution qui sont nécessaires pour la MCT [6]. Ensuite nous déterminons l'équation d'OZ réelle dans le cas général et dans le cas d'un système homogène et isotrope. Celle-ci est obtenue par une double dérivation des deux potentiels  $\mathcal{F}^{ex}$  et  $\Omega$ , dont nous rappelons la définition.

Une troisième dérivation conduit à une équation qui, une fois approchée de façon adéquate, permet d'obtenir l'approximation de convolution.

### C.3.6 Fonction de partition grand-canonique et énergie libre

Considérons un système Hamiltonien à  $d$  dimensions dans l'ensemble grand-canonique, en équilibre thermique à la température inverse  $\beta$  et chimique au potentiel  $\mu$ . Une configuration à  $N$  particules est caractérisée par les positions  $\mathbf{r}^N = \{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N\}$  et les impulsions  $\mathbf{p}^N = \{\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N\}$ . Le Hamiltonien s'écrit, pour  $N$  particules

$$H_N = K_N(\{\mathbf{p}_i\}) + V_N(\{\mathbf{r}_i\}) + \Phi_N(\{\mathbf{r}_i\}),$$

avec  $K_N = \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i^2 / 2m$  la partie cinétique,  $V_N$  l'énergie interne et  $\Phi_N = \sum_{i=1}^N \phi(\mathbf{r}_i)$  l'énergie potentielle externe.

La densité microscopique du système s'écrit  $\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$ . Alors la densité moyenne  $\rho(\mathbf{r}) := \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle$  vérifie

$$\langle \Phi(\mathbf{r}_i) \rangle = \int \rho(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$

La fonction de partition grand-canonique est définie par

$$\Theta = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{N\beta\mu}}{h^{3N} N!} \int \int e^{-\beta H_N} d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N,$$

où  $h$  est la constante de Planck. En intégrant la partie cinétique, avec  $\int e^{-\beta \mathbf{p}_i^2/2m} d\mathbf{p}_i = (2\pi m/\beta)^{3/2}$ , et en introduisant  $\Lambda = \sqrt{2\pi\beta\hbar^2/m}$  la longueur d'onde thermique de de Broglie, on réécrit la fonction de partition comme suit

$$\Theta = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int e^{-\beta V_N} \left( \prod_{i=1}^N z e^{-\beta\phi(\mathbf{r}_i)} \right) d\mathbf{r}^N,$$

avec  $z = e^{\beta\mu}/\Lambda^3$  l'activité, ou encore

$$\Theta = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int e^{-\beta V_N} \left( \prod_{i=1}^N \frac{1}{\Lambda^3} e^{\beta\psi(\mathbf{r}_i)} \right) d\mathbf{r}^N,$$

où  $\psi(\mathbf{r}) = \mu - \phi(\mathbf{r})$  est le potentiel chimique intrinsèque. Le grand potentiel  $\Omega$  est relié à  $\Theta$  par  $\Theta = e^{-\beta\Omega}$ . Attention à ne pas confondre le grand potentiel avec une position sur la sphère  $S^2$ ; il n'y a pas d'ambiguïté dans la suite. Introduisons à présent l'énergie libre intrinsèque

$$\mathcal{F} = \Omega + \int \rho(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$

L'énergie libre intrinsèque d'un gaz parfait s'exprime alors

$$\mathcal{F}^{id} = \frac{1}{\beta} \int \rho(\mathbf{r}) [\log[\Lambda^3 \rho(\mathbf{r})] - 1] d\mathbf{r}.$$

### C.3.7 Fonctions de corrélation totale et directe

Nous allons à présent définir les fonctions de corrélation totales  $H^{(n)}$  et directes  $c^{(n)}$ . Ensuite nous relierons  $H^{(2)}$  à  $c^{(2)}$  avant d'en déduire la fameuse relation d'OZ dans l'espace de Fourier. Puis nous relierons  $H^{(3)}$  à  $c^{(3)}$ , ce qui conduira à l'approximation de convolution.

L'énergie libre intrinsèque peut être divisée en deux parties, une partie idéale  $\mathcal{F}^{id}$  et une partie "en excès"  $\mathcal{F}^{ex}$ . Les fonctions de corrélation directes  $c^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ ,  $n \geq 1$ , sont définies par

$$c^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = -\beta \frac{\delta^n \mathcal{F}^{ex}}{\delta \rho(\mathbf{r}_1) \dots \delta \rho(\mathbf{r}_N)},$$

et les fonctions de corrélation totales  $H^{(n)}$  par

$$H^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = -\frac{\delta^n \beta \Omega}{\delta \beta \psi(\mathbf{r}_1) \dots \delta \beta \psi(\mathbf{r}_N)}.$$

En particulier

$$\begin{aligned} H^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \langle \delta\rho(\mathbf{r})\delta\rho(\mathbf{r}') \rangle, \\ &= \langle (\hat{\rho}(\mathbf{r}) - \rho(\mathbf{r}))(\hat{\rho}(\mathbf{r}') - \rho(\mathbf{r}')) \rangle, \\ &= \rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')h^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \rho(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \end{aligned}$$

où

$$h^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{\langle \hat{\rho}(\mathbf{r})\hat{\rho}(\mathbf{r}') \rangle}{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}.$$

En dérivant  $\mathcal{F} = \mathcal{F}^{id} + \mathcal{F}^{ex}$  par rapport à  $\rho(\mathbf{r})$ , on obtient

$$\begin{aligned} \beta\psi(\mathbf{r}) &= \beta \frac{\delta\mathcal{F}^{id}}{\delta\rho(\mathbf{r})} + \beta \frac{\delta\mathcal{F}^{ex}}{\delta\rho(\mathbf{r})}, \\ &= \log[\Lambda^3\rho(\mathbf{r})] - c^{(1)}(\mathbf{r}). \end{aligned}$$

Une seconde dérivation par rapport à  $\rho(\mathbf{r}')$  donne

$$\beta \frac{\delta\psi(\mathbf{r})}{\delta\rho(\mathbf{r}')} = \frac{1}{\rho(\mathbf{r})}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - c^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'). \quad (\text{C.3.1})$$

Mais  $H^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{\beta} \frac{\delta\rho(\mathbf{r})}{\delta\psi(\mathbf{r}')}$ , c'est pourquoi le terme de gauche dans l'équation ci-dessus correspond à  $(H^{(2)})^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  avec  $(H^{(2)})^{-1}$  l'inverse de  $H^{(2)}$  définie par (C.1.20).

Ainsi

$$(H^{(2)})^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{\rho(\mathbf{r})}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - c^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}').$$

Enfin, en remplaçant  $(H^{(2)})^{-1}$  par son expression (C.3.1) dans (C.1.20), on obtient l'équation d'OZ réelle

$$h^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = c^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \int c^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'')\rho(\mathbf{r}'')h^{(2)}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}')d\mathbf{r}''.$$

Si le fluide est homogène et isotrope de densité  $\rho$ , cette équation se réduit à

$$h(r) = c(r) + \rho \int c(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)h(r')d\mathbf{r}'. \quad (\text{C.3.2})$$

### C.3.8 Equation d'OZ dans l'espace de Fourier, cas euclidien

En prenant la transformée de Fourier de (C.3.2), on trouve

$$h(k) = \frac{c(k)}{1 - \rho c(k)}.$$

### C.3.9 Equation d'OZ dans l'espace de Fourier, cas sphérique

En introduisant la transformée de Fourier sphérique (C.1.16) dans (C.3.2), et en appliquant la propriété de convolution (C.1.17), on trouve

$$h(k) = c(k) + \rho c(k)h(k),$$

donc

$$h(k) = \frac{c(k)}{1 - \rho c(k)}.$$

Le facteur de structure est donc relié à  $c(k)$  par

$$\frac{1}{S(k)} = 1 - \rho c(k).$$

### C.3.10 Relation entre $H^{(3)}$ et $c^{(3)}$

$H^{(3)}$  se calcule explicitement à partir de l'inverse de  $H^{(2)}$

$$\begin{aligned} H^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}'') &= \frac{1}{\beta} \frac{\delta H^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{\delta \psi(\mathbf{r}'')}, \\ &= \frac{1}{\beta} \frac{\delta}{\delta \psi(\mathbf{r}'')} \left( (H^{(2)})^{-1} \right)^{-1} (\mathbf{r}, \mathbf{r}'). \end{aligned}$$

En utilisant (C.1.22), on obtient

$$H^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}'') = -\frac{1}{\beta} \int H^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) \frac{\delta}{\delta \psi(\mathbf{r}'')} (H^{(2)})^{-1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) H^{(2)}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}') d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2.$$

Mais (C.1.21) donne

$$\frac{\delta}{\delta \psi(\mathbf{r}'')} (H^{(2)})^{-1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \int \frac{\delta}{\delta \rho(\mathbf{r}_3)} (H^{(2)})^{-1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \frac{\delta \rho(\mathbf{r}_3)}{\delta \psi(\mathbf{r}'')} d\mathbf{r}_3.$$

De plus,

$$\begin{cases} \frac{\delta \rho(\mathbf{r}_3)}{\delta \psi(\mathbf{r}'')} = \beta H^{(2)}(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}''), \\ \frac{\delta}{\delta \rho(\mathbf{r}_3)} (H^{(2)})^{-1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -c^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) - \frac{1}{\rho(\mathbf{r}_1)^2} \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3) \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2). \end{cases}$$

Finalement, on obtient

$$\begin{aligned} H^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}'') &= \int H^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) H^{(2)}(\mathbf{r}', \mathbf{r}_2) H^{(2)}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}_3) c^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \\ &\quad + \int \frac{1}{\rho(\mathbf{r}_1)^2} H^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) H^{(2)}(\mathbf{r}', \mathbf{r}_1) H^{(2)}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1. \end{aligned} \quad (\text{C.3.3})$$

### C.3.11 Approximation de convolution

L'approximation de convolution consiste à négliger  $c^{(3)}$  dans (C.3.3). Elle s'écrit donc, dans l'espace réel,

$$H^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}'') \approx \int \frac{1}{\rho(\mathbf{r}_1)^2} H^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) H^{(2)}(\mathbf{r}', \mathbf{r}_1) H^{(2)}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1. \quad (\text{C.3.4})$$

Dans la suite, on suppose le fluide homogène et isotrope. Alors

$$\begin{cases} \rho(\mathbf{r}_1) = \rho, \\ H^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = H^{(2)}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|), \\ H^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}'') = H^{(3)}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|, |\mathbf{r} - \mathbf{r}''|). \end{cases}$$

### C.3.12 Approximation de convolution dans l'espace de Fourier, cas euclidien

En partant de (C.1.12), on obtient

$$H^{(2)}(r) = \langle \delta\rho(0)\delta\rho(r) \rangle = \left( \frac{1}{(2\pi)^2} \right)^2 \int d\mathbf{k} d\mathbf{k}' e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \langle \delta\rho_{\mathbf{k}} \delta\rho_{\mathbf{k}'} \rangle.$$

Mais  $\langle \delta\rho_{\mathbf{k}} \delta\rho_{\mathbf{k}'} \rangle = \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}') \langle \delta\rho_{\mathbf{k}} \delta\rho_{-\mathbf{k}} \rangle$ , d'où

$$H^{(2)}(r) = \left( \frac{1}{(2\pi)^2} \right)^2 \int d\mathbf{k} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \langle \delta\rho_{\mathbf{k}} \delta\rho_{-\mathbf{k}} \rangle.$$

Introduisons à présent

$$A(r, r', r'', r_1) = H^{(2)}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|) H^{(2)}(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}_1|) H^{(2)}(|\mathbf{r}'' - \mathbf{r}_1|).$$

Le membre de droite dans (C.3.4) se réécrit

$$\begin{aligned} \frac{1}{\rho^2} \int d\mathbf{r}_1 A(r, r', r'', r_1) &= \frac{1}{\rho^2} \left( \frac{1}{(2\pi)^2} \right)^6 \int d\mathbf{k} d\mathbf{k}' d\mathbf{k}'' \langle \delta\rho_{\mathbf{k}} \delta\rho_{-\mathbf{k}} \rangle \langle \delta\rho_{\mathbf{k}'} \delta\rho_{-\mathbf{k}'} \rangle \langle \delta\rho_{\mathbf{k}''} \delta\rho_{-\mathbf{k}''} \rangle \\ &\quad \times \int d\mathbf{r}_1 e^{-i\{\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}_1) + \mathbf{k}'\cdot(\mathbf{r}'-\mathbf{r}_1) + \mathbf{k}''\cdot(\mathbf{r}''-\mathbf{r}_1)\}}. \end{aligned}$$

En utilisant (C.1.13), on trouve alors

$$\begin{aligned} \frac{1}{\rho^2} \int d\mathbf{r}_1 A(r, r', r'', r_1) &= \left( \frac{1}{(2\pi)^2} \right)^5 \int d\mathbf{k} d\mathbf{k}' \langle \delta\rho_{\mathbf{k}} \delta\rho_{-\mathbf{k}} \rangle \langle \delta\rho_{\mathbf{k}'} \delta\rho_{-\mathbf{k}'} \rangle \\ &\quad \times \langle \delta\rho_{\mathbf{k}+\mathbf{k}'} \delta\rho_{-(\mathbf{k}+\mathbf{k}')} \rangle e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}'')} e^{-i\mathbf{k}'\cdot(\mathbf{r}'-\mathbf{r}'')}. \quad (\text{C.3.5}) \end{aligned}$$

Le membre de gauche se réécrit

$$H^{(3)}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|, |\mathbf{r} - \mathbf{r}''|) = \left( \frac{1}{(2\pi)^2} \right)^3 \int d\mathbf{k} d\mathbf{k}' d\mathbf{k}'' e^{-i\mathbf{k}'\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} e^{-i\mathbf{k}''\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}'')} \langle \delta\rho_{\mathbf{k}} \delta\rho_{\mathbf{k}'} \delta\rho_{\mathbf{k}''} \rangle,$$

et puisque  $\langle \delta\rho_{\mathbf{k}}\delta\rho_{\mathbf{k}'}\delta\rho_{\mathbf{k}''} \rangle = \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}' + \mathbf{k}'')\langle \delta\rho_{\mathbf{k}}\delta\rho_{\mathbf{k}'}\delta\rho_{-(\mathbf{k}+\mathbf{k}')} \rangle$ , on trouve

$$H^{(3)}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|, |\mathbf{r} - \mathbf{r}''|) = \left( \frac{1}{(2\pi)^2} \right)^3 \int d\mathbf{k}d\mathbf{k}' \langle \delta\rho_{\mathbf{k}}\delta\rho_{\mathbf{k}'}\delta\rho_{-(\mathbf{k}+\mathbf{k}')} \rangle \times e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}'')} e^{i\mathbf{k}'\cdot(\mathbf{r}'-\mathbf{r}'')}. \quad (\text{C.3.6})$$

En égalisant (C.3.5) et (C.3.6), on obtient finalement l'approximation de convolution

$$\langle \delta\rho_{\mathbf{k}}\delta\rho_{\mathbf{k}'}\delta\rho_{-(\mathbf{k}+\mathbf{k}')} \rangle \approx NS(k)S(k')S(|\mathbf{k} + \mathbf{k}'|).$$

### C.3.13 Approximation de convolution dans l'espace de Fourier, cas sphérique

Ici  $\Omega$  désigne à nouveau une position sur la sphère. Le membre de gauche dans (C.3.4) s'exprime comme suit, en utilisant (C.1.15)

$$\begin{aligned} H^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}'') &= \langle \delta\rho(\Omega)\delta\rho(\Omega')\delta\rho(\Omega'') \rangle \\ &= \frac{1}{(4\pi)^{3/2}R^6} \sum_{\mathbf{k}=(k,l), \mathbf{k}', \mathbf{k}''} \sqrt{(2k+1)(2k'+1)(2k''+1)} \\ &\quad \times Y_{\mathbf{k}}(\Omega)Y_{\mathbf{k}'}(\Omega')Y_{\mathbf{k}''}(\Omega'') \langle \delta\rho_{\mathbf{k}}\delta\rho_{\mathbf{k}'}\delta\rho_{\mathbf{k}''} \rangle. \end{aligned} \quad (\text{C.3.7})$$

D'autre part

$$\begin{aligned} H^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \langle \delta\rho(\Omega)\delta\rho(\Omega') \rangle, \\ &= \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \frac{1}{4\pi R^4} \sqrt{(2k+1)(2k'+1)} \langle \delta\rho_{\mathbf{k}}^* \delta\rho_{\mathbf{k}'} \rangle Y_{\mathbf{k}}^*(\Omega)Y_{\mathbf{k}'}(\Omega'), \\ &= \frac{N}{4\pi R^4} \sum_{\mathbf{k}} Y_{\mathbf{k}}^*(\Omega)Y_{\mathbf{k}}(\Omega')S(k), \end{aligned}$$

où nous avons utilisé  $\langle \delta\rho_{\mathbf{k}}^* \delta\rho_{\mathbf{k}'} \rangle = \frac{NS(k)}{2k+1} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ .

Ainsi, le membre de droite dans (C.3.4) a pour expression

$$\begin{aligned} &\frac{1}{\rho^2} \int_{S^2} R^2 d\Omega_1 H^{(2)}(\Omega, \Omega_1) H^{(2)}(\Omega', \Omega_1) H^{(2)}(\Omega'', \Omega_1) \\ &= \frac{(4\pi R^2)^2}{N^2} R^2 \left( \frac{N}{4\pi R^4} \right)^3 \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{k}''} Y_{\mathbf{k}}^*(\Omega)Y_{\mathbf{k}'}^*(\Omega')Y_{\mathbf{k}''}^*(\Omega'')S(k)S(k')S(k'') \\ &\quad \times \int_{S^2} d\Omega_1 Y_{\mathbf{k}}(\Omega_1)Y_{\mathbf{k}'}(\Omega_1)Y_{\mathbf{k}''}(\Omega_1), \\ &= \frac{N}{(4\pi)^{3/2}R^6} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{k}''} \sqrt{(2k+1)(2k'+1)(2k''+1)} \\ &\quad \times \begin{pmatrix} k & k' & k'' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k & k' & k'' \\ l & l' & l'' \end{pmatrix} S(k)S(k')S(k'')Y_{\mathbf{k}}^*(\Omega)Y_{\mathbf{k}'}^*(\Omega')Y_{\mathbf{k}''}^*(\Omega''). \end{aligned} \quad (\text{C.3.8})$$

Nous avons utilisé la relation de normalisation du produit de 3 harmoniques sphériques (C.1.9) pour obtenir la dernière ligne. En égalisant (C.3.7) et (C.3.8), on obtient l'équation finale

$$\langle \delta\rho_{\mathbf{k}}\delta\rho_{\mathbf{k}'}\delta\rho_{\mathbf{k}''} \rangle \approx N \begin{pmatrix} k & k' & k'' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k & k' & k'' \\ l & l' & l'' \end{pmatrix} S(k)S(k')S(k'').$$

Remarquons que la condition sur  $\mathbf{k}''$  pour que  $\langle \delta\rho_{\mathbf{k}}\delta\rho_{\mathbf{k}'}\delta\rho_{\mathbf{k}''} \rangle$  soit non nul est beaucoup moins restrictive sur la sphère que sur  $\mathbb{R}^3$ . Sur  $\mathbb{R}^3$  il n'y a qu'une possibilité :  $\mathbf{k}'' = -(\mathbf{k} + \mathbf{k}')$ , tandis que sur la sphère il y a  $k + k' - |k - k'| + 1$  possibilités données par les règles de sélection des symboles 3j (C.1.8) (on a  $l'' = -(l + l')$  mais  $k''$  peut prendre n'importe quelle valeur entre  $|k - k'|$  et  $k + k'$ ).

C'est pourquoi on peut se demander ce qui se passe lorsque l'on prend la limite euclidienne  $R \rightarrow \infty$ . Le passage d'une inégalité à une égalité ne pose pas de problème comme nous le montrons dans la section sur la limite euclidienne.

# Bibliographie

- [1] C. A. Angell, “Formation of glasses from liquids and biopolymers,” *Science* **267**, 1924–1935 (1995). [I](#), [I.1](#), [I.1](#)
- [2] M. D. Ediger et P. Harrowell, “Perspective : Supercooled liquids and glasses,” *The Journal of Chemical Physics* **137**, 080901 (2012). [I](#)
- [3] M. D. Ediger, “Spatially heterogeneous dynamics in supercooled liquids,” *Annual Review of Physical Chemistry* **51**, 99–128 (2000). PMID : 11031277. [I.1](#), [I.2.1](#), [I.2.2](#), [I.4.1](#)
- [4] G. S. Fulcher, “Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses,” *Journal of the American Ceramic Society* **8**, 339–355 (1925). [I.1](#)
- [5] H. Bassler, “Viscous flow in supercooled liquids analyzed in terms of transport theory for random media with energetic disorder,” *Phys. Rev. Lett.* **58**, 767–770 (1987). [I.1](#)
- [6] J. P. Hansen et I. R. M. Donald, *Theory of simple liquids*. (Academic Press, London, UK, 1986). [I.2.1](#), [I.2.2](#), [II.3.1](#), [II.3.1](#), [III.3.3](#), [C.3.5](#)
- [7] S. Sastry, P. G. Debenedetti, et F. H. Stillinger, “Signatures of distinct dynamical regimes in the energy landscape of a glass-forming liquid,” *Nature* **393**, 554–557 (1998). [I.2.1](#), [I.3.2](#)
- [8] F. Sausset, G. Tarjus, et P. Viot, “Tuning the fragility of a glass-forming liquid by curving space,” *Phys. Rev. Lett.* **101**, 155701 (2008). [I.2.1](#), [I.6.1](#), [I.6.2](#), [I.6.4](#), [II.4.3](#), [IV.2](#)
- [9] G. Williams et D. C. Watts, “Non-symmetrical dielectric relaxation behaviour arising from a simple empirical decay function,” *Trans. Faraday Soc.* **66**, 80–85 (1970). [I.2.1](#)
- [10] L. Berthier et B. G., “Theoretical perspective on the glass transition and amorphous materials,” *Rev. Mod. Phys.* (2011). [I.2.2](#), [I.2](#), [I.4.1](#)
- [11] W. Kob et H. C. Andersen, “Scaling behavior in the  $\beta$ -relaxation regime of a supercooled lennard-jones mixture,” *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1376–1379 (1994). [I.2](#), [I.6.2](#), [III.1.1](#), [III.5.5](#)

- [12] H. Sillescu, "Heterogeneity at the glass transition : a review," *Journal of Non-Crystalline Solids* **243**, 81 – 108 (1999). [I.2.2](#), [I.4.1](#), [I.4.1](#)
- [13] P. G. Debenedetti et F. H. Stillinger, "Supercooled liquids and the glass transition," *Nature* **410**, 259–267 (2001). [I.3.1](#)
- [14] R. Richert et C. A. Angell, "Dynamics of glass-forming liquids. v. on the link between molecular dynamics and configurational entropy," *The Journal of Chemical Physics* **108**, 9016–9026 (1998). [I.3.1](#)
- [15] M. Goldstein, "Viscous liquids and the glass transition : A potential energy barrier picture," *The Journal of Chemical Physics* **51**, 3728–3739 (1969). [I.3.2](#)
- [16] F. H. Stillinger et T. A. Weber, "Hidden structure in liquids," *Phys. Rev. A* **25**, 978–989 (1982). [I.3.2](#)
- [17] F. Ritort et P. Sollich, "Glassy dynamics of kinetically constrained models," *Adv. Phys.* **52**, 219–342 (2003). [I.3.2](#), [I.4.1](#), [I.5.3](#), [I.5.3](#)
- [18] G. Adam et J. H. Gibbs, "On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids," *The Journal of Chemical Physics* **43**, 139–146 (1965). [I.3.3](#)
- [19] C. Donati, J. F. Douglas, W. Kob, S. J. Plimpton, P. H. Poole, et S. C. Glotzer, "Stringlike cooperative motion in a supercooled liquid," *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2338–2341 (1998). [I.4.1](#)
- [20] C. Donati, S. C. Glotzer, P. H. Poole, W. Kob, et S. J. Plimpton, "Spatial correlations of mobility and immobility in a glass-forming lennard-jones liquid," *Phys. Rev. E* **60**, 3107–3119 (1999). [I.4.1](#)
- [21] R. Richert, "Heterogeneous dynamics in liquids : fluctuations in space and time," *Journal of Physics : Condensed Matter* **14**, R703 (2002). [I.4.1](#), [I.4.2](#)
- [22] G. Hinze, "Geometry and time scale of the rotational dynamics in supercooled toluene," *Phys. Rev. E* **57**, 2010–2018 (1998). [I.4.1](#)
- [23] W. Schnauss, F. Fujara, K. Hartmann, et H. Sillescu, "Nonexponential 2h spin-lattice relaxation as a signature of the glassy state," *Chemical Physics Letters* **166**, 381 – 384 (1990). [I.4.1](#)
- [24] G. Williams et P. Hains, "Molecular motion in the supercooled liquid state : Small molecules in slow motion," *Chemical Physics Letters* **10**, 585 (1971). [I.4.1](#)
- [25] G. Fytas, C. H. Wang, D. Lilge, et T. Dorfmueller, "Homodyne light beating spectroscopy of ortho-terphenyl in the supercooled liquid sta," *The Journal of Chemical Physics* **75**, 4247–4255 (1981). [I.4.1](#)
- [26] M. T. Cicerone et M. D. Ediger, "Relaxation of spatially heterogeneous dynamic domains in supercooled ortho-terphenyl," *The Journal of Chemical Physics* **103**, 5684–5692 (1995). [I.4.1](#)

- [27] L. M. Leone et L. J. Kaufman, “Single molecule probe reports of dynamic heterogeneity in supercooled ortho-terphenyl,” *The Journal of Chemical Physics* **138**, 12A524 (2013). [I.4.1](#)
- [28] S. Helveg, C. Lopez-Cartes, J. Sehested, P. L. Hansen, B. S. Clausen, J. R. Rostrup-Nielsen, F. Abild-Pedersen, et J. K. Nørskov, “Atomic-scale imaging of carbon nanofibre growth,” *Nature* **427**, 426–429 (2004). [I.4.1](#)
- [29] H. Zhang, P. Kalvapalle, et J. F. Douglas, “String-like collective atomic motion in the interfacial dynamics of nanoparticles,” *Soft Matter* **6**, 5944–5955 (2010). [I.4.1](#), [I.6.4](#), [IV.2.1](#), [IV.4.5](#)
- [30] C. Toninelli, M. Wyart, L. Berthier, G. Biroli, et Jean, “Dynamical susceptibility of glass formers : Contrasting the predictions of theoretical scenarios,” *Phys. Rev. E* **71**, 041505 (2005). [I.4.2](#), [I.4.2](#)
- [31] B. Doliwa et A. Heuer, “Cooperativity and spatial correlations near the glass transition : Computer simulation results for hard spheres and disks,” *Phys. Rev. E* **61**, 6898–6908 (2000). [I.4.2](#)
- [32] N. Lacevic, F. W. Starr, T. B. Schroder, V. N. Novikov, et S. C. Glotzer, “Growing correlation length on cooling below the onset of caging in a simulated glass-forming liquid,” *Phys. Rev. E* **66**, 030101 (2002). [I.4.2](#)
- [33] C. Brun, F. Ladieu, D. L’Hôte, M. Tarzia, G. Biroli, et J.-P. Bouchaud, “Nonlinear dielectric susceptibilities : Accurate determination of the growing correlation volume in a supercooled liquid,” *Phys. Rev. B* **84**, 104204 (2011). [I.4.2](#)
- [34] L. Berthier, G. Biroli, J.-P. Bouchaud, L. Cipelletti, D. E. Masri, D. L’Hôte, F. Ladieu, et M. Pierno, “Direct experimental evidence of a growing length scale accompanying the glass transition,” *Science* **310**, 1797–1800 (2005). [I.4.2](#)
- [35] L. Berthier, G. Biroli, J.-P. Bouchaud, W. Kob, K. Miyazaki, et D. R. Reichman, “Spontaneous and induced dynamic fluctuations in glass formers. i. general results and dependence on ensemble and dynamics,” *The Journal of Chemical Physics* **126**, 184503 (2007). [I.4.2](#)
- [36] C. Dalle-Ferrier, C. Thibierge, C. Alba-Simionesco, L. Berthier, G. Biroli, J.-P. Bouchaud, F. Ladieu, D. L’Hôte, et G. Tarjus, “Spatial correlations in the dynamics of glassforming liquids : Experimental determination of their temperature dependence,” *Phys. Rev. E* **76**, 041510 (2007). [I.4.2](#), [I.4.2](#)
- [37] L. Berthier, G. Biroli, J.-P. Bouchaud, et R. L. Jack, “Overview of different characterisations of dynamic heterogeneity,” *ArXiv e-prints* (2010). [I.4.2](#)
- [38] G. Biroli et J.-P. Bouchaud, “Diverging length scale and upper critical dimension in the mode-coupling theory of the glass transition,” *EPL (Europhysics Letters)* **67**, 21 (2004). [I.4.2](#), [I.4.4](#)

- [39] G. Biroli, J.-P. Bouchaud, K. Miyazaki, et D. R. Reichman, “Inhomogeneous mode-coupling theory and growing dynamic length in supercooled liquids,” *Phys. Rev. Lett.* **97**, 195701 (2006). [I.4.3](#), [III.2](#)
- [40] G. Biroli, J.-P. Bouchaud, C. A., T. S. Grigera, et P. Verrocchio, “Thermodynamic signature of growing amorphous order in glass-forming liquids,” *Nat Phys* **4**, 771–775 (2008). [I.4.4](#)
- [41] A. Montanari et G. Semerjian, “Rigorous inequalities between length and time scales in glassy systems,” *Journal of Statistical Physics* **125**, 23–54 (2006). [I.4.4](#)
- [42] K. G. Wilson, “The renormalization group : Critical phenomena and the kondo problem,” *Rev. Mod. Phys.* **47**, 773–840 (1975). [I.5](#)
- [43] T. Castellani et A. Cavagna, “Spin-glass theory for pedestrians,” *Journal of Statistical Mechanics : Theory and Experiment* **2005**, P05012 (2005). [I.5.1](#), [III.1.5](#)
- [44] B. Derrida, “Random-energy model : Limit of a family of disordered models,” *Phys. Rev. Lett.* **45**, 79–82 (1980). [I.5.1](#)
- [45] Derrida, “Random-energy model : An exactly solvable model of disordered systems,” *Phys. Rev. B* **24** (1981). [I.5.1](#)
- [46] A. Crisanti et H.-J. Sommers, “The spherical p-spin interaction spin glass model : the statics,” *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* **87**, 341–354 (1992). [I.5.1](#)
- [47] G. Parisi, “Toward a mean field theory for spin glasses,” *Physics Letters A* **73**, 203 – 205 (1979). [I.5.1](#)
- [48] G. H. Fredrickson et H. C. Andersen, “Kinetic ising model of the glass transition,” *Phys. Rev. Lett.* **53**, 1244 (1984). [I.5.3](#)
- [49] J. Jackle et S. Eisinger, “A hierarchically constrained kinetic ising model,” *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* **84**, 115–124 (1991). [I.5.3](#), [I.5.3](#)
- [50] J. P. Garrahan et D. Chandler, “Geometrical explanation and scaling of dynamical heterogeneities in glass forming systems,” *Phys. Rev. Lett.* **89**, 035704 (2002). [I.5.3](#)
- [51] T. R. Kirkpatrick et D. Thirumalai, “p-spin-interaction spin-glass models : Connections with the structural glass problem,” *Phys. Rev. B* **36**, 5388–5397 (1987). [I.5.4](#)
- [52] T. R. Kirkpatrick et P. G. Wolynes, “Connections between some kinetic and equilibrium theories of the glass transition,” *Phys. Rev. A* **35**, 3072–3080 (1987). [I.5.4](#)
- [53] V. Lubchenko et P. G. Wolynes, “Theory of structural glasses and supercooled liquids,” *Annual Review of Physical Chemistry* **58**, 235–266 (2007). PMID : 17067282. [I.5.4](#)

- [54] T. R. Kirkpatrick et P. G. Wolynes, “Stable and metastable states in mean-field potts and structural glasses,” *Phys. Rev. B* **36**, 8552–8564 (1987). [I.5.4](#)
- [55] Zamponi, Parisi, et Kurchan, “Exact theory of dense amorphous hard spheres in high dimension. i. the free energy,” *Journal of Statistical Mechanics : Theory and Experiment* **2012** (2013). [I.5.4](#)
- [56] G. Toulouse, “Theory of the frustration effect in spin glasses : I,” *Commun. Phys* **2**, 115 (1977). [I.5.5](#)
- [57] J. Vannimenus et G. Toulouse, “Theory of the frustration effect. ii. ising spins on a square lattice,” *Journal of Physics C : Solid State Physics* **10**, L537 (1977). [I.5.5](#)
- [58] D. Kivelson, S. A. Kivelson, X. Zhao, Z. Nussinov, et G. Tarjus, “A thermodynamic theory of supercooled liquids,” *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications* **219**, 27 – 38 (1995). [I.5.5](#), [I.5.5](#)
- [59] L. Chayes, V. Emery, S. Kivelson, Z. Nussinov, et G. Tarjus, “Avoided critical behavior in a uniformly frustrated system,” *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications* **225**, 129 – 153 (1996). [I.5.5](#)
- [60] G. Tarjus, S. A. Kivelson, Z. Nussinov, et P. Viot, “The frustration-based approach of supercooled liquids and the glass transition : a review and critical assessment,” *Journal of Physics : Condensed Matter* **17**, R1143 (2005). [I.5.5](#), [I.5.5](#), [III.3.1](#)
- [61] F. C. Frank, “Supercooling of liquids,” *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **215**, 43–46 (1952). [I.5.5](#)
- [62] M. J. Bowick et L. Giomi, “Two-dimensional matter : order, curvature and defects,” *Adv. Phys.* **58**, 449–563 (2009). [I.5.5](#), [IV.1.6](#)
- [63] T. Kawasaki, T. Araki, et H. Tanaka, “Correlation between dynamic heterogeneity and medium-range order in two-dimensional glass-forming liquids,” *Phys. Rev. Lett.* **99**, 215701 (2007). [I.5.5](#), [I.6.2](#)
- [64] J. Russo et H. Tanaka, “Assessing the role of static length scales behind glassy dynamics in polydisperse hard disks,” *Proceedings of the National Academy of Sciences* **112**, 6920–6924 (2015). [I.5.5](#), [I.6.2](#)
- [65] Viot, Tarjus, et Kivelson, “A heterogeneous picture of alpha relaxation for fragile supercooled liquids,” *The Journal of Chemical Physics* **112**, 10368–10378 (2000). [I.5.5](#)
- [66] J. T. Fourkas, D. Kivelson, U. Mohanty, et K. A. Nelson, eds., *Supercooled Liquids* (American Chemical Society, Washington, DC, 1997). [I.5.5](#)
- [67] D. Kivelson et G. Tarjus, “Superarrhenius character of supercooled glass-forming liquids,” *Journal of Non-Crystalline Solids* **235-237**, 86 – 100 (1998). [I.5.5](#)

- [68] M. Grousson, G. Tarjus, et P. Viot, “Phase diagram of an ising model with long-range frustrating interactions : A theoretical analysis,” *Phys. Rev. E* **62**, 7781–7792 (2000). [I.5.5](#)
- [69] M. Grousson, G. Tarjus, et P. Viot, “Monte carlo study of the three-dimensional coulomb frustrated ising ferromagnet,” *Phys. Rev. E* **64**, 036109 (2001). [I.5.5](#)
- [70] R. Mosseri et J.-F. Sadoc, *Frustration geometrique* (Eyrolles, 1996). [I.6.1](#), [I.6.3](#), [B.1](#)
- [71] D. R. Nelson, *Defects and Geometry in Condensed Matter Physics* (2002). [I.6.1](#)
- [72] E. P. Bernard, W. Krauth, et D. B. Wilson, “Event-chain monte carlo algorithms for hard-sphere systems,” *Phys. Rev. E* **80**, 056704 (2009). [I.6.1](#), [II.4.1](#), [IV.1.2](#)
- [73] Krauth et Bernard, “Two-step melting in two dimensions : First-order liquid-hexatic transition,” *Phys. Rev. Lett.* (2011). [I.6.1](#), [IV.1.2](#)
- [74] D. R. Nelson, “Order, frustration, and defects in liquids and glasses,” *Phys. Rev. B* **28**, 5515–5535 (1983). [I.6.1](#), [IV.5.3](#)
- [75] F. Sausset, D. R. Nelson, et G. Tarjus, “Structure and dynamics of topological defects in a glassy liquid on a negatively curved manifold,” *Phys. Rev. E* **81** (2010). [I.6.1](#), [IV.1.6](#), [IV.2](#), [IV.4.4](#), [IV.5.4](#)
- [76] F. Sausset et G. Tarjus, “Growing static and dynamic length scales in a glass-forming liquid,” *Phys. Rev. Lett.* **104**, 065701 (2010). [I.6.1](#), [II.3.1](#), [IV.2](#)
- [77] T. Einert, P. Lipowsky, J. Schilling, M. J. Bowick, et A. R. Bausch, “Grain boundary scars on spherical crystals,” *Langmuir* **21**, 12076–12079 (2005). PMID : 16342974. [I.6.4](#), [III.3.1](#), [IV.2](#)
- [78] A. R. Bausch, M. J. Bowick, A. Cacciuto, A. D. Dinsmore, M. F. Hsu, D. R. Nelson, M. G. Nikolaides, A. Travesset, et D. A. Weitz, “Grain boundary scars and spherical crystallography,” *Science* **299**, 1716–1718 (2003). [I.6.4](#), [III.3.1](#), [IV.2](#), [IV.4.4](#), [IV.4.4](#), [IV.10](#)
- [79] W. T. M. Irvine, M. J. Bowick, et P. M. Chaikin, “Fractionalization of interstitials in curved colloidal crystals,” *Nature Materials* **11**, 948–951 (2012). [I.6.4](#), [III.3.1](#), [IV.2](#), [IV.5.1](#)
- [80] F. Sausset, “Transition vitreuse et frustration géométrique,” Thèse de doctorat, UPMC (2008). [I.6.4](#), [I.6.6](#)
- [81] F. Sausset et G. Tarjus, “Periodic boundary conditions on the pseudosphere,” *Journal of Physics A : Mathematical and Theoretical* **40**, 12873 (2007). [I.6.4](#)
- [82] B. Smit, “Phase diagrams of lennard-jones fluids,” *The Journal of Chemical Physics* **96**, 8639–8640 (1992). [I.6.6](#)

- [83] F. F. Abraham, “The phases of two-dimensional matter, their transitions, and solid-state stability : A perspective via computer simulation of simple atomic systems,” *Physics Reports* **80**, 340 – 374 (1981). [I.6.6](#)
- [84] A. Rojnuckarin, S. Kim, et S. Subramaniam, “Brownian dynamics simulations of protein folding : Access to milliseconds time scale and beyond,” *Proceedings of the National Academy of Sciences* **95**, 4288–4292 (1998). [II.1](#)
- [85] T. Lee, M. Leok, et N. H. MCCLAMROCH, “Lagrangian mechanics and variational integrators on two-spheres,” *INTERNATIONAL JOURNAL FOR NUMERICAL METHODS IN ENGINEERING* p. 1147–1174 (2009). [II.1.1](#), [II.1.2](#)
- [86] W. de Leeuw, W. Perram, et G. Petersen, “Hamilton’s equations for constrained dynamical systems,” *Journal of Statistical Physics* **61**, 1203–1222 (1990). [II.1.1](#), [II.1.2](#)
- [87] Perez-Garrido et Moore, “Simulations of two-dimensional melting on the surface of a sphere,” *Phys. Rev. B* **58** (1998). [II.1.1](#)
- [88] J. Feder, “Random sequential adsorption,” *Journal of Theoretical Biology* **87**, 237 – 254 (1980). [II.1.3](#)
- [89] J. W. Evans, “Random and cooperative sequential adsorption,” *Rev. Mod. Phys.* **65**, 1281–1329 (1993). [II.1.3](#)
- [90] Y. Pomeau, “Some asymptotic estimates in the random parking problem,” *Journal of Physics A : Mathematical and General* **13**, L193 (1980). [II.1.3](#)
- [91] E. Hinrichsen, J. Feder, et T. Jøssang, “Geometry of random sequential adsorption,” *Journal of Statistical Physics* **44**, 793–827 (1986). [II.1.3](#)
- [92] W. Götze et L. Sjögren, “Relaxation processes in supercooled liquids,” *Reports on Progress in Physics* **55**, 241 (1992). [II.2.1](#), [III.1](#), [III.4.8](#)
- [93] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, et J. R. Haak, “Molecular dynamics with coupling to an external bath,” *The Journal of Chemical Physics* **81**, 3684–3690 (1984). [II.2.3](#)
- [94] E. Bernard, “Algorithms and applications of the monte carlo method : two-dimensional melting and perfect sampling,” *Thèse de doctorat* (2011). *Thèse de doctorat dirigée par Krauth, Werner Physique Paris 6 2011*. [II.4.1](#), [IV.1.1](#), [IV.1.2](#)
- [95] E. Flenner et G. Szamel, “Fundamental differences between glassy dynamics in two and three dimensions,” *Nat Commun* **6**, – (2015). [II.4.2](#)
- [96] Krakoviack, “Liquid-glass transition of confined fluids : insights from a mode-coupling theory,” *Journal of Physics : Condensed Matter* **17**, 3565–3570 (2005). [II.4.2](#), [III.2.2](#), [III.5.6](#)

- [97] W. Kob et H. C. Andersen, “Testing mode-coupling theory for a supercooled binary lennard-jones mixture i : The van hove correlation function,” *Phys. Rev. E* **51**, 4626–4641 (1995). [II.4.7](#), [III.1.1](#)
- [98] J.-P. Vest, G. Tarjus, et P. Viot, “Dynamics of a monodisperse lennard-jones system on a sphere,” *Molecular Physics* **112**, 1330–1335 (2014). [II.5](#)
- [99] W. Götze, *Complex Dynamics of Glass-Forming Liquids : A Mode-Coupling Theory* : (Oxford University Press, Oxford, 2008). [III.1](#), [III.3.2](#)
- [100] W. Götze, “Some aspects of phase transitions described by the self consistent current relaxation theory,” *Zeitschrift fur Physik B Condensed Matter* **56**, 139–154 (1984). [III.1](#), [III.1.3](#), [III.4.8](#)
- [101] H. Mori, “Transport, collective motion, and brownian motion,” *Progress of Theoretical Physics* **33**, 423–455 (1965). [III.1](#)
- [102] R. Zwanzig, “Memory effects in irreversible thermodynamics,” *Phys. Rev.* **124**, 983–992 (1961). [III.1](#), [III.3.2](#)
- [103] M. Bayer, J. M. Brader, F. Ebert, M. Fuchs, E. Lange, G. Maret, R. Schilling, M. Sperl, et J. P. Wittmer, “Dynamic glass transition in two dimensions,” *Phys. Rev. E* **76**, 011508 (2007). [III.1](#), [III.3.2](#), [III.5.5](#)
- [104] F. Weysser et D. Hajnal, “Tests of mode-coupling theory in two dimensions,” *Phys. Rev. E* **83**, 041503 (2011). [III.1](#)
- [105] D. R. Reichman et P. Charbonneau, “Mode-coupling theory,” *J. Stat. Mech.* **2005** (2005). [III.1.1](#), [III.1](#), [III.1.3](#), [III.3.4](#), [III.4.9](#)
- [106] E. Flenner et G. Szamel, “Relaxation in a glassy binary mixture : Comparison of the mode-coupling theory to a brownian dynamics simulation,” *Phys. Rev. E* **72**, 031508 (2005). [III.1.1](#)
- [107] R. Schilling et T. Scheidsteger, “Mode coupling approach to the ideal glass transition of molecular liquids : Linear molecules,” *Phys. Rev. E* **56**, 2932–2949 (1997). [III.1.1](#)
- [108] G. Szamel et H. Löwen, “Mode-coupling theory of the glass transition in colloidal systems,” *Phys. Rev. A* **44**, 8215–8219 (1991). [III.1.1](#)
- [109] L. Berthier et G. Tarjus, “Critical test of the mode-coupling theory of the glass transition,” *Phys. Rev. E* **82**, 031502 (2010). [III.1.2](#), [III.5.5](#), [III.5.5](#)
- [110] E. Leutheusser, “Dynamical model of the liquid-glass transition,” *Phys. Rev. A* **29** (1984). [III.1.3](#)
- [111] J. L. Barrat, W. Gotze, et A. Latz, “The liquid-glass transition of the hard-sphere system,” *Journal of Physics : Condensed Matter* **1**, 7163 (1989). [III.1.4](#)

- [112] A. Ayadim, P. Germain, et S. Amokrane, “Mode-coupling theory for the glass transition : Test of the convolution approximation for short-range interactions,” *Phys. Rev. E* **84**, 061502 (2011). [III.1.4](#)
- [113] F. Sciortino et W. Kob, “Debye-waller factor of liquid silica : Theory and simulation,” *Phys. Rev. Lett.* **86**, 648–651 (2001). [III.1.4](#)
- [114] P. Mayer, K. Miyazaki, et D. R. Reichman, “Cooperativity beyond caging : Generalized mode-coupling theory,” *Phys. Rev. Lett.* **97**, 095702 (2006). [III.1.4](#), [III.2](#), [III.2.1](#)
- [115] V. Krakoviack, “Liquid-glass transition of a fluid confined in a disordered porous matrix : A mode-coupling theory,” *Phys. Rev. Lett.* **94**, 065703 (2005). [III.2.2](#), [III.5.6](#)
- [116] K. Kim, K. Miyazaki, et S. Saito, “Slow dynamics in random media : Crossover from glass to localization transition,” *EPL (Europhysics Letters)* **88**, 36002 (2009). [III.2.2](#)
- [117] P. Lipowsky, M. J. Bowick, J. H. Meinke, D. R. Nelson, et A. R. Bausch, “Direct visualization of dislocation dynamics in grain-boundary scars,” *Nat Mater* **4**, 407–411 (2005). [III.3.1](#), [IV.2](#)
- [118] W. T. M. Irvine, V. Vitelli, et P. M. Chaikin, “Pleats in crystals on curved spaces,” *Nature* **468**, 947–951 (2010). [III.3.1](#), [IV.2](#)
- [119] M. Fuchs, W. Götze, et M. R. Mayr, “Asymptotic laws for tagged-particle motion in glassy systems,” *Phys. Rev. E* **58**, 3384–3399 (1998). [III.4.8](#)
- [120] J. D. Weeks, D. Chandler, et H. C. Andersen, “Role of repulsive forces in determining the equilibrium structure of simple liquids,” *The Journal of Chemical Physics* **54**, 5237–5247 (1971). [III.5.5](#)
- [121] T. Rizzo, “Replica-symmetry-breaking transitions and off-equilibrium dynamics,” *Phys. Rev. E* **88**, 032135 (2013). [III.5.6](#)
- [122] J. J. Arenzon et M. Sellitto, “Microscopic models of mode-coupling theory : The f12 scenario,” *The Journal of Chemical Physics* **137**, 084501 (2012). [III.5.7](#)
- [123] M. Sellitto, “Cooperative heterogeneous facilitation : Multiple glassy states and glass-glass transition,” *Phys. Rev. E* **86**, 030502 (2012). [III.5.7](#)
- [124] J.-P. Vest, G. Tarjus, et P. Viot, “Mode-coupling approach for the slow dynamics of a liquid on a spherical substrate,” *The Journal of Chemical Physics* **143**, 084505 (2015). [III.6](#)
- [125] J. M. Kosterlitz et D. J. Thouless, “Long range order and metastability in two dimensional solids and superfluids. (application of dislocation theory),” *Journal of Physics C : Solid State Physics* **5**, L124 (1972). [IV.1.2](#)

- [126] J. M. Kosterlitz et D. J. Thouless, “Ordering, metastability and phase transitions in two-dimensional systems,” *Journal of Physics C : Solid State Physics* **6**, 1181 (1973). [IV.1.2](#)
- [127] B. I. Halperin et D. R. Nelson, “Theory of two-dimensional melting,” *Phys. Rev. Lett.* **41**, 121–124 (1978). [IV.1.2](#)
- [128] D. R. Nelson et B. I. Halperin, “Dislocation-mediated melting in two dimensions,” *Phys. Rev. B* **19**, 2457–2484 (1979). [IV.1.2](#)
- [129] A. P. Young, “Melting and the vector coulomb gas in two dimensions,” *Phys. Rev. B* **19**, 1855–1866 (1979). [IV.1.2](#)
- [130] N. D. Mermin et H. Wagner, “Absence of ferromagnetism or antiferromagnetism in one- or two-dimensional isotropic heisenberg models,” *Phys. Rev. Lett.* **17**, 1133–1136 (1966). [IV.1.2](#)
- [131] D. Lee et B. Schachter, “Two algorithms for constructing a delaunay triangulation,” *International Journal of Computer & Information Sciences* **9**, 219–242 (1980). [IV.1.4](#)
- [132] M. Caroli, P. de Castro, S. Lorient, O. Rouiller, M. Teillaud, et C. Wormser, “Robust and efficient delaunay triangulations of points on or close to a sphere,” *Lecture Notes in Computer Science* **6049**, 462–473 (2010). [IV.1.5](#)
- [133] M. J. Bowick, D. R. Nelson, et A. Travestet, “Interacting topological defects on frozen topographies,” *Phys. Rev. B* **62**, 8738–8751 (2000). [IV.1.6](#), [IV.3](#), [IV.3](#), [IV.3](#), [IV.4.1](#), [IV.4.4](#)
- [134] J. W. J. de Folter, M. W. M. van Ruijven, et K. P. Velikov, “Oil-in-water pickering emulsions stabilized by colloidal particles from the water-insoluble protein zein,” *Soft Matter* **8**, 6807–6815 (2012). [IV.2](#)
- [135] B. P. Binks et S. O. Lumsdon, “Pickering emulsions stabilized by monodisperse latex particles : Effects of particle size,” *Langmuir* **17**, 4540–4547 (2001). [IV.2](#)
- [136] B. Madivala, S. Vandebril, J. Fransaer, et J. Vermant, “Exploiting particle shape in solid stabilized emulsions,” *Soft Matter* **5**, 1717–1727 (2009). [IV.2](#)
- [137] B. P. Binks et S. O. Lumsdon, “Influence of particle wettability on the type and stability of surfactant-free emulsions,” *Langmuir* **16**, 8622–8631 (2000). [IV.2](#)
- [138] F. L. Somer, G. S. Canright, T. Kaplan, K. Chen, et M. Mostoller, “Inherent structures and two-stage melting in two dimensions,” *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3431–3434 (1997). [IV.2](#)
- [139] F. L. Somer, G. S. Canright, et T. Kaplan, “Defect-unbinding transitions and inherent structures in two dimensions,” *Phys. Rev. E* **58**, 5748–5756 (1998). [IV.2](#)
- [140] H. Zhang, D. J. Srolovitz, J. F. Douglas, et J. A. Warren, “Grain boundaries exhibit the dynamics of glass-forming liquids,” *Proceedings of the National Academy of Sciences* **106**, 7735–7740 (2009). [IV.2.1](#), [IV.4.5](#)

- [141] H. Zhang, Y. Yang, et J. F. Douglas, “Influence of string-like cooperative atomic motion on surface diffusion in the (110) interfacial region of crystalline ni,” *The Journal of Chemical Physics* **142**, 084704 (2015). [IV.2.1](#), [IV.4.5](#)
- [142] M. Bowick, H. Shin, et A. Travesset, “Dynamics and instabilities of defects in two-dimensional crystals on curved backgrounds,” *Phys. Rev. E* **75**, 021404 (2007). [IV.3](#)
- [143] S. Even, *Graph Algorithms* (W. H. Freeman & Co., New York, NY, USA, 1979). [IV.4.5](#)
- [144] D. A. Varshalovich, A. N. Moskalev, et V. K. Khersonskii, *Quantum Theory of Angular Momentum* (World Scientific, 1988). [C.1.5](#), [C.1.6](#)





---

**Sujet : Dynamique vitreuse sur la sphère  $S^2$** 

---

**Résumé :** Nous nous sommes intéressés à la description de la dynamique d'un liquide surfondu en étudiant un modèle qui repose sur un ingrédient simple. En partant d'un système de Lennard-Jones monodisperse dans le plan euclidien, nous avons ajouté de la frustration en courbant le plan de sorte à former une sphère de rayon arbitraire.

A l'aide d'un algorithme de dynamique moléculaire sphérique, nous avons montré que ce système présentait bien une dynamique vitreuse d'équilibre, caractérisée par la fonction de diffusion intermédiaire incohérente  $F_s(k, t)$ , qui ralentit fortement et change de comportement à basse température, pour une faible variation de la statique. Le système se comporte comme un verre fort pour les courbures les plus grandes, mais sa fragilité augmente lorsque la courbure diminue. L'allure de  $F_s(k, t)$  est également modifiée quand la courbure diminue, ce que nous avons essayé d'expliquer par l'étude de la théorie de couplages de modes (MCT) sur la sphère.

Nous avons dérivé l'équation dynamique de MCT sphérique puis étudié la limite aux temps longs de sa solution. On obtient une transition dynamique qui est similaire à celle de la MCT euclidienne, ce qui ne permet pas d'expliquer l'effet de courbure sur  $F_s(k, t)$ , bien que celle-ci ait une influence sur la valeur de la température de transition.

Enfin, nous nous sommes intéressés au rôle des "défauts", dont un nombre minimal de 12 est imposé par la topologie. A basse température, les défauts tendent à se réunir en structures linéaires, ce qui est prévu théoriquement et observé dans certaines expériences. Les défauts ont une contribution importante à la relaxation, sans pour autant que l'influence des autres particules ne soit négligeable.

**Mots clés :** transition vitreuse, dynamique vitreuse, liquide surfondu, frustration géométrique, cristallisation évitée, relaxation structurelle, défauts topologiques, couplage de modes, transition dynamique

---

**Subject : Glassy dynamics on the sphere  $S^2$** 

---

**Abstract :** We are interested in the description of the dynamics of a supercooled liquid through the study of a model which relies on a simple geometrical ingredient. Starting from a monodisperse Lennard-Jones system on the euclidean plane, we add frustration by curving the space to form a sphere of arbitrary radius.

Using a molecular dynamics algorithm, we showed that this system indeed behaves like a glassy liquid at equilibrium. The dynamics, characterized by the self-intermediate scattering function  $F_s(k, t)$ , slows down strongly and changes shape at low temperature, for a small

variation of the statics. The system behaves like a strong glass for high curvatures, but its fragility increases when the curvature decreases. The shape of  $F_s(k, t)$  is also modified when the curvature decreases, which we tried to explain theoretically through the study of the mode coupling theory (MCT) on the sphere.

We derived the dynamical equation of spherical MCT and studied the long time limit of its solution. We predict a dynamic transition similar to the one predicted by euclidean MCT, which does not allow us to explain the effect of curvature on  $F_s(k, t)$ , though the curvature has an influence on the value of the transition temperature.

Finally, we studied the role of "defects", among which a minimal number of 12 is imposed by topology. At low temperature, the defects tend to form linear structures, as predicted theoretically and observed in some experiments. The defects have a strong contribution in the relaxation; however, the role of other particles is not negligible.

---

**Keywords** : glass transition, glassy dynamics, supercooled liquid, geometrical frustration, avoided criticality, structural relaxation, topological defects, mode coupling theory, dynamic transition