



**HAL**  
open science

# Contributions à la dynamique de champ moyen des systèmes vitreux et au diagramme de phase d'un fluide classique en présence de désordre

Fabrice Thalmann

► **To cite this version:**

Fabrice Thalmann. Contributions à la dynamique de champ moyen des systèmes vitreux et au diagramme de phase d'un fluide classique en présence de désordre. Systèmes désordonnés et réseaux de neurones [cond-mat.dis-nn]. Université Joseph Fourier - Grenoble 1, 1998. Français. NNT : . tel-03620678

**HAL Id: tel-03620678**

**<https://theses.hal.science/tel-03620678>**

Submitted on 26 Mar 2022

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

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

# THÈSE

présentée par

**Fabrice THALMANN**

pour obtenir le titre de

**Docteur de l'Université**

**JOSEPH FOURIER-GRENOBLE I**

(arrêtés ministériels du 5 juillet 1984 et du 30 mars 1992)

**Spécialité : PHYSIQUE**

Contributions à la dynamique de champ moyen des systèmes  
vitreux et au diagramme de phase d'un fluide classique en  
présence de désordre

Soutenue publiquement le 28 septembre 1998

devant la commission d'examen formée de :

Président : M. THIERRY DOMBRE  
Rapporteurs : M. MARC MÉZARD  
M. JEAN-PHILIPPE BOUCHAUD  
Examineurs : M. JACQUES VILLAIN  
M. CHANDAN DASGUPTA  
M. BENOIT DOUÇOT  
M. DENIS FEINBERG

Thèse préparée au sein du **Laboratoire d'Étude  
des Propriétés Électroniques des Solides-CNRS-Grenoble**



# Table des matières

Remerciements . . . . .	7
<b>Introduction Générale</b>	<b>11</b>
Présentation du travail de thèse	11
Première partie . . . . .	11
Deuxième partie . . . . .	12
Troisième partie . . . . .	12
Structure du document . . . . .	13
<b>1 Introduction générale</b>	<b>15</b>
1.1 Les vortex dans les supraconducteurs de type II . . . . .	15
1.2 Un nouvel objet : le verre de vortex . . . . .	16
1.3 Transition de fusion dans les systèmes de vortex . . . . .	20
1.4 Le cas particulier des supraconducteurs lamellaires . . . . .	20
<b>I Champ moyen dynamique d'une particule avec force extérieure</b>	<b>23</b>
<b>2 Introduction à la physique du système vitreux modèle</b>	<b>25</b>
2.1 Le système modèle et sa problématique . . . . .	25
2.1.1 Un système modèle . . . . .	25
2.1.2 Les désordres gaussiens. . . . .	26
2.1.3 Le problème de la diffusion en milieu désordonné . . . . .	29
2.1.4 Le problème des variétés aléatoires . . . . .	33
2.1.5 Les systèmes vitreux . . . . .	37
2.2 Approche variationnelle du Système Modèle . . . . .	38
2.2.1 Principe de la méthode variationnelle . . . . .	38
2.2.2 Résultats physiques . . . . .	40
2.3 La dynamique du système modèle . . . . .	44
2.3.1 Les brisures d'ergodicité et le vieillissement . . . . .	44
2.3.2 La méthode de Martin-Siggia-Rose et la limite sphérique . . . . .	45

2.3.3	Interprétation physique . . . . .	48
2.3.4	La méthode de cavité . . . . .	49
2.3.5	Le système modèle est-il auto-moyennant? . . . . .	50
2.4	Les équations de champ moyen à vitesse nulle . . . . .	51
2.4.1	La solution de Kinzelbach et Horner . . . . .	52
2.4.2	La solution de vieillissement . . . . .	58
2.5	La solution de Horner à vitesse finie . . . . .	60
2.5.1	Les équations du mouvement avec force extérieure . . . . .	60
2.5.2	Le régime stationnaire . . . . .	62
2.5.3	La caractéristique force-vitesse en régime stationnaire . . . . .	65
<b>3</b>	<b>Contributions à la dynamique du système modèle à vitesse finie</b>	<b>69</b>
3.1	Présentation du travail et du modèle . . . . .	69
3.2	Les effets attendus à vitesse finie . . . . .	71
3.3	La brisure du théorème fluctuation-dissipation . . . . .	71
3.4	La limite de vitesse élevée . . . . .	73
3.4.1	Étude de l'approximation de Hartree à vitesse élevée . . . . .	73
3.4.2	Interprétation Physique . . . . .	75
3.5	Allure des caractéristiques force-vitesse . . . . .	77
3.5.1	Le régime de réponse linéaire . . . . .	77
3.5.2	La caractéristique complète . . . . .	78
<b>4</b>	<b>La relaxation du système modèle à température nulle</b>	<b>87</b>
4.1	Présentation du travail. . . . .	87
4.2	La nature du vieillissement de champ moyen . . . . .	89
4.3	Les résultats numériques. . . . .	90
4.4	La spécificité du corrélateur exponentiel. . . . .	96
4.5	L'évolution du gradient au cours du temps. . . . .	102
4.6	La relaxation dans un potentiel quadratique simple . . . . .	106
4.7	Une dynamique restreinte aux directions descendantes. . . . .	110
4.8	La description du régime stationnaire à force finie. . . . .	113
4.9	Conclusion. . . . .	115
<b>A</b>	<b>Appendices de la 1<sup>ère</sup> partie</b>	<b>119</b>
A.1	Calcul des éléments hors diagonaux $\partial_{ii}V(\mathbf{x})$ . . . . .	119
A.2	La relaxation dans un potentiel quadratique. . . . .	121
<b>II</b>	<b>Particule avec un ancrage dépendant du temps</b>	<b>131</b>
<b>5</b>	<b>Ancrage dépendant du temps</b>	<b>133</b>
5.1	Introduction . . . . .	133
5.2	Le forçage des systèmes vitreux . . . . .	133
5.3	Un modèle minimal de plasticité . . . . .	135

5.4	Rappel sur la dynamique de trappes . . . . .	138
5.5	Présentation du travail . . . . .	141
5.6	Conclusion sur la dynamique vitreuse . . . . .	153
5.7	Le cisaillement peut-il être induit par un ancrage dépendant du temps? . . . . .	153

### III Détermination *ab-initio* du diagramme de phase des sphères dures en présence de désordre 157

<b>6</b>	<b>Introduction : Transitions structurales.</b>	<b>159</b>
6.1	Motivations . . . . .	159
6.2	Description microscopique d'une phase liquide . . . . .	160
6.2.1	L'ensemble grand-canonique . . . . .	160
6.2.2	La fonction de corrélation de paires . . . . .	162
6.2.3	Le facteur de structure d'une phase liquide . . . . .	164
6.3	Fluctuations de la densité et cristallisation . . . . .	165
6.3.1	Particules sans interaction . . . . .	165
6.3.2	Le théorème de Hohenberg-Köhn-Mermin . . . . .	166
6.4	Le développement de l'énergie libre . . . . .	168
6.4.1	La fonction de corrélation directe . . . . .	168
6.4.2	Détermination du point de cristallisation . . . . .	169
6.5	L'équation intégrale HNC . . . . .	170
6.5.1	L'équation HNC . . . . .	170
6.5.2	Énergie libre HNC . . . . .	171
6.6	Désordre extrinsèque et cristallisation . . . . .	172
6.6.1	Réplication et moyenne du grand potentiel . . . . .	172
6.6.2	Cristallisation avec désordre . . . . .	174
6.6.3	Les équations HNC répliquées . . . . .	176
6.7	La transition de verre structural . . . . .	176
6.7.1	Phénoménologie . . . . .	176
6.7.2	Les solutions à profil de densité désordonné . . . . .	181
6.8	Brisure de la symétrie des répliques dans l'approche HNC . . . . .	182
6.8.1	Liens entre transition vitreuse et modèle à $p$ -spin . . . . .	182
6.8.2	Brisure de la symétrie des répliques . . . . .	182
6.8.3	Développements récents . . . . .	186
6.9	Particularités du fluide de sphères dures . . . . .	190
<b>7</b>	<b>Transitions structurales : résultats</b>	<b>193</b>
7.1	Description du modèle . . . . .	193
7.1.1	Les équations HNC à désordre fini . . . . .	193
7.1.2	Méthode de résolution . . . . .	195
7.2	Résultats numériques . . . . .	197
7.2.1	Comportement des solutions . . . . .	198

7.2.2	Détermination de la ligne de coexistence . . . . .	198
7.2.3	Paramètre d'ordre . . . . .	204
7.3	Interprétation en terme de bifurcation . . . . .	205
7.4	Ligne de coexistence liquide-cristal . . . . .	211
7.5	Le diagramme de phase et conclusion . . . . .	215
7.5.1	Les données brutes . . . . .	215
7.5.2	Éléments de discussion physique . . . . .	217
7.5.3	Conséquences pratiques . . . . .	220
<b>B</b>	<b>Appendices de la 3<sup>eme</sup> partie</b>	<b>221</b>
B.1	L'entropie comme fonctionnelle de la corrélation de paires $\mathbf{g}(\mathbf{r})$ . . . . .	221
B.1.1	Représentabilité de $\mathbf{g}(\mathbf{r})$ . . . . .	222
B.1.2	L'énergie et l'entropie HNC . . . . .	222
B.1.3	Majoration de la différence entre énergie libre vraie et énergie libre HNC . . . . .	223
B.1.4	En conclusion . . . . .	224
B.2	La hessienne de J . . . . .	225
	<b>Conclusion générale</b>	<b>235</b>

# Remerciements

Je souhaite avant tout remercier Denis Feinberg de m'avoir proposé ce sujet de thèse, et de m'avoir fait découvrir le passionnant problème de l'état mixte des supraconducteurs à haute température critique. Ses encouragements constants, et sa confiance, rendirent ce travail possible. Je suis redevable à Mme F.Cyrot-Lackmann, Mrs G.Martinez et J-L.Tholence, directeurs successifs du LEPES d'avoir permis le bon déroulement de ce séjour.

Je remercie vivement Stefan Scheidl, Jean-Pierre Hansen, Jean-Louis Barrat, Jorge Kurchan, Leticia Cugliandolo, Marc Mézard, Jean-Philippe Bouchaud, Giorgio Parisi, Sergio Ciuchi, Ferdinando de Pasquale, André Valat, Thierry Biben pour des discussions qui furent toutes très utiles et très enrichissantes.

Ce travail doit beaucoup à la collaboration avec Chandan Dasgupta dont l'aide concernant la dernière partie de ce travail fut précieuse. Qu'il trouve ici l'expression de mes plus chaleureux remerciements.

Je remercie également tous les organisateurs, enseignants et participants de l'École de Printemps de Beg-Rohu 1996 : «Systèmes vitreux et dynamique lente ».

Je remercie mes collègues et amis Jean-Louis Gilson, Jean Farago, Hendrik Meyer, Mouneim Ettouhami, Stephan Roche, Pierre Lombardo, Simone Fratini, Raphaël Girardi, Emmanuel Trizac, Frédéric van Wijland, Sylvain Douté, Lydia Baril, Wolfgang Harneit avec qui les occasions de parler de science furent nombreuses : j'espère n'en avoir manqué aucune. Je remercie particulièrement Hendrik, à qui je dois mes bribes de connaissances en informatique, Frédéric et Stéphan pour leurs précieuses remarques concernant ce manuscrit.

Je souhaite mes meilleurs vœux de continuation à Philippe Peyla et à l'Atelier de Modélisation, sur lequel souffla sans discontinuer un vent interdisciplinaire si vivifiant.

Je remercie Bernard Maire-Amiot pour son dévouement sans faille. Je souhaiterais avoir une pensée pour les nombreux informaticiens anonymes qui consacrent du temps au développement de logiciels libres, auxquels la recherche publique doit tant (*tex*, *latex*, *ghostscript*, *xmgr/xvgr*, *xfig* ...). Ce document n'existerait pas sans eux.

Je souhaite exprimer toute ma gratitude à Anne-Marie Bonnot, Pascal Quémerais et Eric Sandré qui furent toujours attentifs et disponibles.

Je remercie Thomas Lopez-Rios, Jacques Marcus et Thierry Klein pour des discussions passionnantes, Hervé Guyot, Jean-Yves Veuillen et Thierry Grenet grâce à qui on se sent moins seul le soir, Karen Guibreteau, Lucienne Girard et Elisabeth Rochat pour leur compétence et leur dévouement, ainsi que tous les membres du LEPES que la bonne humeur ne déserte jamais. Anne Barroil y participe à coup sûr.

C'est un grand honneur que de voir Mr. Jacques Villain présider le jury. Je remercie de tout cœur Mrs Marc Mézard et Jean-Philippe Bouchaud d'avoir accepté

de se faire rapporteurs de cette thèse. Je remercie tout les membres du jury pour l'intérêt qu'ils auront porté à ce travail.

Je dédie ce travail à ma famille, ainsi qu'à tout ceux qui eurent à un moment ou à un autre à souffrir des excès d'humeur occasionnés par cette épreuve.

# Introduction Générale



# Présentation du travail de thèse

Ce travail comporte trois parties largement indépendantes, et un court chapitre, le chapitre 1, dont le propos est de montrer comment un physicien étudiant les lignes de vortex dans les supraconducteurs à haute température critique, peut être conduit à formuler des problèmes ayant trait à la physique des systèmes vitreux.

## Première partie

La première partie aborde la dynamique de Langevin d'une particule classique dans un potentiel d'ancrage désordonné. Elle est exclusivement consacrée au point de vue, très spécifique, du **champ moyen dynamique**, qui peut encore être considéré comme la limite de dimension infinie,  $N \rightarrow \infty$ , de la dynamique de Langevin.

Bien que abstrait, ce modèle permet d'étudier des situations non triviales, où apparaissent des effets de vieillissement, où la théorie de la réponse linéaire n'est plus applicable, ou seulement pendant une durée finie, et où des échelles de temps apparaissent spontanément, de façon inattendue.

Un long chapitre d'introduction (*chapitre 2*) définit le champ moyen, décrit la transition vitreuse qui se produit, et la dynamique de vieillissement au sein de la phase basse température. Les notations introduites dans ce chapitre sont indispensables à la lecture des deux chapitres suivants (*3 et 4*).

Le chapitre 3 réunit des résultats concernant le régime stationnaire, lorsqu'une force constante est appliquée, et qu'une vitesse finie en résulte. J'étudie comment la caractéristique vitesse-force se comporte au voisinage immédiat (inférieur ou supérieur) de la transition vitreuse. La phénoménologie obtenue, très raisonnable, pourrait s'appliquer ultérieurement aux verres réels, sous cisaillement.

Le chapitre 4 est le plus délicat<sup>1</sup> de ce manuscrit. Il s'agit de donner une description géométrique convaincante du vieillissement de champ moyen<sup>2</sup>.

Dans ses grandes lignes, le principe du vieillissement de champ moyen a déjà été décrit. Il est ici décortiqué dans un cas particulier (corrélateur exponentiel et température nulle), à l'aide de résultats numériques allant au delà de la «solution invariante par reparamétrisation». Ce modèle présente sur d'autres systèmes vitreux, comme le

---

1. Et certainement le plus difficile à lire.

2. Le vieillissement de champ moyen s'oppose ici aux vieillissement de trappes, discutés au paragraphe 4.2, et au vieillissement réellement observé, dans les verres de spin par exemple.

verre  $p$ -spin sphérique, l'avantage de pouvoir appliquer une force extérieure constante, et il devient possible de mettre en parallèle la solution de vieillissement et la solution de H.HORNER à vitesse finie, qui ne sont nullement incompatibles. J'espère également réhabiliter cette dernière, aux yeux des tenants exclusifs de la solution de vieillissement à deux temps.

Ce chapitre propose une interprétation des «étranges» échelles de temps apparaissant à vitesse finie, et constitue en fin de compte un modèle de friction où le temps induit par l'inverse de la vitesse de déplacement  $v^{-1}$ , ne joue paradoxalement aucun rôle particulier. Il est aussi possible d'estimer le temps caractéristique au bout duquel des effets de taille finie, (ici la dimension de l'espace environnant), doivent se manifester.

## La deuxième partie

Un modèle stochastique est introduit, dans lequel sont présents des effets de vieillissement (par le biais de temps de piégeage distribués suivant des lois sans valeur moyenne), et un forçage extérieur induit par la tension d'un ressort.

Il s'agit d'un modèle de trappes unidimensionnel, et la distribution des temps de piégeage est engendrée par des pièges dont la profondeur dépend du temps de résidence (processus non markovien). En l'absence de ressort, ce modèle donne lieu à de la diffusion anormale, à cause des distributions «larges» des temps d'attente.

Le ressort régularise cette distribution, mais il en résulte une situation complexe, avec l'apparition de caractéristiques vitesse-force à seuil.

Dans un second temps, l'influence d'un ancrage dépendant du temps comme facteur favorisant de fortes fluctuations de la position de la particule, est étudié. Je conçois ce modèle comme une étape dans la recherche d'un «modèle minimal», dans lequel se produiraient des effets de plasticité au sein d'un écoulement de particules. Le lien avec le phénomène de stick-slip de la friction solide mérite d'être souligné.

## Troisième et dernière partie

Je m'intéresse dans cette dernière partie à la façon dont un faible potentiel désordonné gaussien peut modifier le diagramme de phase d'un fluide de particules classiques. La motivation, pour étudier un fluide avec un désordre «extrinsèque», plonge ses racines dans la physique des vortex de supraconducteur.

Cette troisième partie étudie le diagramme de phase de sphères dures, dans un plan de paramètres densité-désordre. Je me restreins volontairement à des méthodes ab-initio, qui sont censées donner assez d'informations sur la thermodynamique pour tracer le diagramme de phase. Des simulations numériques (Monte-Carlo) seraient un prolongement naturel de cette partie.

L'équation intégrale HNC a permis à M.MÉZARD et G.PARISI d'aborder la transition de verre structural. J'étends donc leur travail au cas où un potentiel d'ancrage

aléatoire gaussien non nul est présent. La «transition vitreuse» semble changer de nature au-delà d'une valeur critique du désordre.

Un calcul élémentaire de fonctionnelle densité, suivant la méthode de G.MENON et C.DASGUPTA, permet d'estimer la position de la ligne de transition liquide-cristal, avec désordre. Je trace ces lignes dans le plan désordre-température, et observe un croisement des lignes liquide-verre et liquide-cristal, dans la limite de désordre «fort».

## Structure du document

La première partie: «Champ moyen dynamique d'une particule avec force extérieure», va du chapitre 2 (introduction) au chapitre 4, comporte sa propre bibliographie, un index et un appendice.

La seconde partie: «Particule avec un ancrage dépendant du temps», se réduit au chapitre 5, et contient une courte bibliographie, outre celle du manuscrit en anglais inséré à la page 141.

La dernière partie: «Détermination *ab-initio* du diagramme de phase des sphères dures en présence de désordre», occupe les chapitres 6 (introduction) et 7, contient une bibliographie, un index et un appendice.

Un résumé, en anglais et français, est placé en quatrième de couverture.

Les trois parties sont indépendantes et ne nécessitent aucune connaissance spécifique quant aux vortex supraconducteurs. Une courte conclusion clôt le tout.



# Chapitre 1

## Introduction générale

Ce travail avait comme ambition d'apporter une contribution originale dans le domaine des supraconducteurs à haute température critique, et plus particulièrement à l'étude de «l'état mixte». Les circonstances en ont décidé autrement, et cette thèse a pris une orientation différente, se dirigeant toujours plus profondément en direction de la dynamique et de la structure des systèmes vitreux, qui ont constitué un «attracteur thématique» puissant. Cela explique pourquoi n'est pas fait référence dans ce manuscrit à la problématique d'origine : la supraconductivité.

Il me semble néanmoins indispensable de justifier brièvement les thèmes abordés dans le courant de cette thèse, en les replaçant dans leur contexte initial. Précisons d'emblée qu'aucune connaissance spécifique concernant les supraconducteurs n'est requise pour la lecture de ce manuscrit.

### 1.1 Les vortex dans les supraconducteurs de type II

Tout supraconducteur à haut  $T_c$ , placé dans un champ magnétique suffisamment fort (c'est-à-dire supérieur ou égal à une centaine de Gauss) se présente dans un état mixte, partiellement métallique et partiellement supraconducteur. Cette propriété est caractéristique des composés «de type II» [deGennes]. Connaître le comportement d'un supraconducteur sous champ magnétique représente un objectif essentiel car cette situation devient inévitable dès lors que le matériau véhicule des courants électriques forts.

Supposons le champ magnétique d'induction uniforme et l'échantillon supraconducteur homogène. Dans un matériau pur, il a été établi par Abrikosov que le paramètre d'ordre  $\Psi(\vec{r})$  (fonction à valeur complexe) se module périodiquement en suivant la géométrie d'un réseau triangulaire, aux nœuds duquel ce paramètre d'ordre  $\Psi$  s'annule. Simultanément, le champ magnétique pénètre dans l'échantillon de sorte qu'à travers chaque maille élémentaire du réseau triangulaire passe un flux exactement égal au quantum élémentaire  $\Phi_0 = hc/2e \approx 2.06 \cdot 10^{-15} \text{Tesla.m}^2$ . Lorsqu'on se trouve suffisamment loin de la température de transition métal/supra les fluctuations de l'amplitude

du paramètre d'ordre  $|\Psi(\vec{r})|$  sont négligeables et il devient possible d'individualiser les lignes où le paramètre d'ordre s'annule : ce sont les lignes de vortex, ou lignes de flux.

Les propriétés magnétiques et les propriétés de transport (sous-entendu d'un courant électrique) d'un supra de type II sont contrôlées par le mouvement de ces lignes de vortex. Ainsi l'aimantation locale  $M(\vec{r}, t)$  du matériau est directement reliée à la densité de vortex, car ce sont eux qui portent le flux magnétique. La dissipation par effet Joule, elle, est due au mouvement des lignes de flux sous l'action d'un courant  $\vec{j}(\vec{r}, t)$  au sein du matériau<sup>1</sup>.

Cette dissipation sera d'autant plus faible que les vortex sont ancrés efficacement au matériau, par les défauts du substrat. C'est à ce moment qu'intervient la notion de «désordre extrinsèque». Celui-ci peut consister en des défauts cristallographiques (plans de macles, échantillon polycristallin), des défauts ponctuels (lacunes, impuretés), ou des défauts artificiels (irradiation par des ions lourds). Les défauts ponctuels sont à même de modifier localement des paramètres comme le libre parcours moyen des électrons, la température locale de condensation des paires de Cooper [Blatter]... Ce sont typiquement ces effets que l'on cherche à modéliser grâce à des désordres gaussiens (section 2.1.2).

## 1.2 Un nouvel objet : le verre de vortex

Le comportement des lignes de vortex en fonction des paramètres de température, désordre, courant appliqué est si varié que l'on parle couramment de «matière de vortex» pour qualifier l'état mixte et ses multiples transitions de phase [Crabtree].

Si les lignes de vortex étaient parfaitement ancrées, il ne devrait y avoir aucune dissipation jusqu'à ce que la densité de courant  $j$  dépasse une certaine valeur critique  $j_c$ . La dissipation n'est cependant jamais nulle car des mécanismes de fluage, essentiellement de nature thermique, sont à l'œuvre.

Les premières théories de fluage (ANDERSON-KIM voir [Tinkham]) prévoyaient l'apparition d'un champ électrique, à basse température et pour des courants  $j \ll j_c$ , de l'ordre de  $|\vec{e}| = j \exp(-U/T)$ , correspondant à l'image physique que l'on se fait d'un ensemble de vortex se déplaçant par activation successive de petits domaines nécessitant à chaque fois le franchissement d'une barrière d'énergie  $U$ . La caractéristique courant-tension est alors linéaire (ohmique), bien que de pente très faible.

En 1989, en se basant sur des analogies avec le système XY désordonné, mieux connu, M.P.A FISHER a prévu l'existence d'une nouvelle phase, réellement supraconductrice, c'est-à-dire dont la résistivité  $\rho(j)$  tendrait réellement vers 0 lorsque le courant  $j \rightarrow 0$  [Fisher]. Le paramètre d'ordre étant supposé posséder un ordre à longue distance semblable à celui des verres de spin (paramètre de Edwards-Anderson), cette phase a été nommée «verre de vortex».

---

1. Tout courant  $\vec{j}$  exerce une force sur une ligne de vortex, dont l'expression mathématique ressemble à la force de Laplace que subit un fil conducteur dans un champ magnétique.

La présence d'un ordre à longue distance rend nécessaire l'existence d'une véritable ligne de transition de phase, séparant le verre de vortex de la phase connue aujourd'hui sous le nom de «liquide de vortex»<sup>2</sup>. Les propriétés d'échelle de cette transition, vraisemblablement du second ordre, ont été étudiées dans la référence [Fisher, Fisher et Huse]. C'est l'étude de cette ligne de transition qui, dans un cas particulier, motive la dernière partie de cette thèse.

À partir d'un argument de nucléation, la théorie du verre de vortex prévoit l'existence d'un champ électrique ayant la forme suivante :

$$e \sim \exp \left[ -\frac{U}{T} \left( \frac{j_c}{j} \right)^\mu \right]; \mu > 0. \quad (1.1)$$

Les confirmations expérimentales de la loi ci-dessus sont maintenant très nombreuses [Koch]. Cette expression traduit l'existence de barrières divergentes (c'est-à-dire aussi grandes que l'on veut) lorsque  $j \rightarrow 0$ , s'opposant au déplacement des lignes de vortex. Autrement dit un tel système au repos ( $j = 0$ ) doit posséder des temps de relaxation infinis et ne peut atteindre un véritable équilibre thermodynamique.

En imposant un courant  $j$  fini, on régularise les barrières les plus hautes et on limite les temps caractéristiques d'activation à des valeurs de l'ordre de  $\tau_{max} \sim \exp[\frac{U}{T}(\frac{j_c}{j})^\mu]$ . Le verre de vortex traversé par un courant  $j$  est par conséquent une réalisation physique d'un véritable système vitreux, dont les temps caractéristiques les plus longs sont contrôlés par un paramètre de forçage extérieur (ici, le courant). Le désir de comprendre les échelles de temps caractéristiques de certains verres est au cœur des modèles étudiés aux chapitres 3, 4 et 5. Il semble néanmoins acquis que la dynamique de champ moyen (*chapitres 2 et 3*) ne saurait donner autre chose que des dépendances en  $\tau_{max} \sim j^{-\alpha}$ ,  $\alpha > 0$ .

Un point sur lequel la phénoménologie du verre de vortex diffère de celle du verre de spin concerne le vieillissement. Si l'état du supraconducteur dépend des conditions de préparation (Field Cooled/ Zero Field Cooled), aucune expérience n'a clairement mis en évidence jusqu'à aujourd'hui de comportement de relaxation en  $M(t/t_w)$  où  $t_w$  serait un temps d'attente, comme dans les verres de spin réels. Par conséquent, le chapitre 4 qui a pour vocation d'interpréter géométriquement la nature du vieillissement «champ moyen» des systèmes vitreux, peut paraître discutable, dans le contexte des vortex.

En fin de compte, l'absence de vieillissement du point de vue expérimental, et le succès des arguments d'échelle à la Fisher, Fisher et Huse posent la question de savoir si verre de vortex et verres de spins appartiennent ou non à une même famille de systèmes vitreux.

Pour terminer, notons que si la dynamique de Langevin en champ moyen échoue dans sa tentative de prouver l'équation 1.1, les techniques de Groupe de Renormalisation Fonctionnel semblent de ce point de vue beaucoup plus prometteuses [Chauve].

---

2. La phase liquide de vortex correspond à un état mixte caractérisé par une dissipation ohmique et un faible ancrage des lignes de flux. Le liquide de vortex ne semble séparé de la phase métallique que par un cross-over, et non une vraie transition de phase.

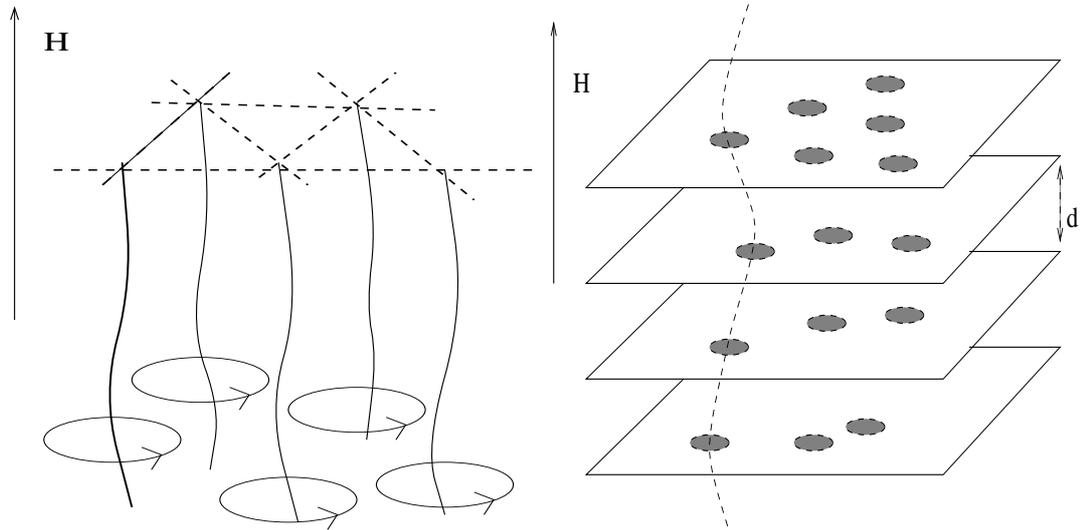


FIG. 1.1 – *Figures de gauche : Lignes de vortex dans un échantillon massif. Chaque ligne est constituée d'un cœur où le paramètre d'ordre supraconducteur s'annule, autour duquel circulent des supercourants. A basse température, ces lignes sont ordonnées suivant un réseau triangulaire, dit réseau d'Abrikosov. Ce modèle est (presque) équivalent à un ensemble de bosons bidimensionnels, en interaction (cf texte). La coordonnée de hauteur  $z$  joue alors le rôle d'un temps imaginaire. Dans cette approche, la transition de fusion du réseau d'Abrikosov est l'analogue de la transition normal-superfluide des bosons 2D. Figure de droite : Le modèle de Lawrence-Doniach décrit les supraconducteurs lamellaires. Le matériau n'est supraconducteur que le long de certaines couches, et isolant entre elles. Lorsque le champ est orienté suivant l'axe vertical (dit axe  $c$ ), une ligne de flux apparaît comme un empilement de vortex 2D, ou «pancakes». En champ fort, les pancakes peuvent se découpler, d'une couche à l'autre. Des auteurs (cf texte) ont proposé de décrire les pancakes comme un fluide de particules «classiques», et de caractériser ainsi la transition de fusion. Signalons qu'une physique très riche apparaît lorsque le champ magnétique est appliqué suivant une direction autre que celle de l'axe  $c$ .*

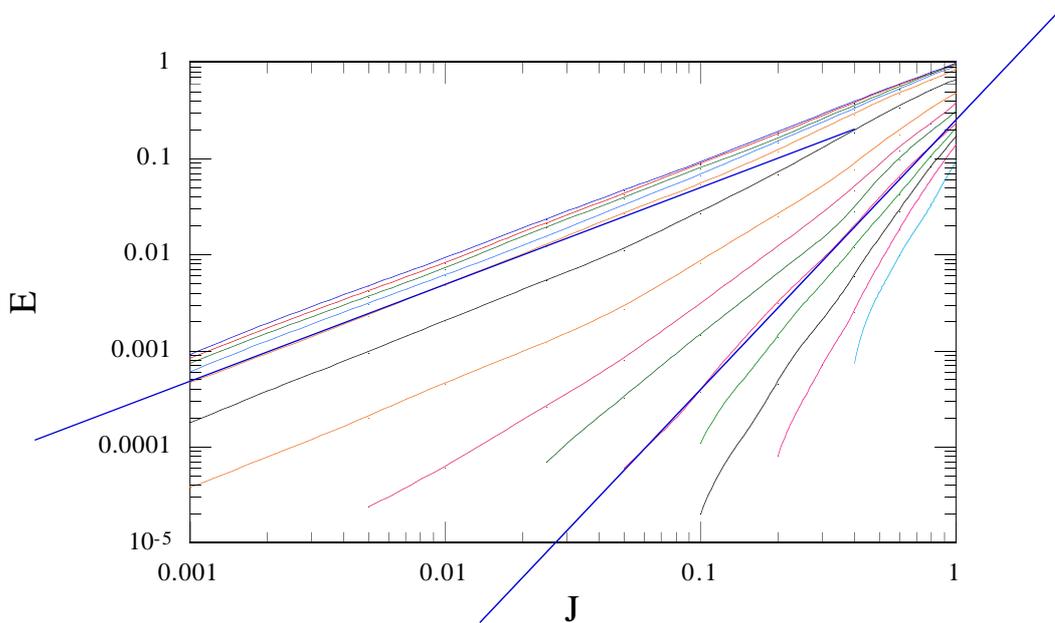


FIG. 1.2 – Réseau de courbes : courant  $J$  (abscisse)-tension  $E$  (ordonnée) en coordonnées logarithmiques, du composé  $(K, Ba)BiO_3$ , au voisinage de sa transition vitreuse ( $T = 20.4K$ ,  $H = 5T$ ). La température va décroissant de gauche à droite. Une ligne droite sépare des courbes dont la concavité est tournée vers le haut, de courbes concaves vers le bas. Cette ligne droite est une parfaite loi de puissance  $V \sim j^{3.2}$ , et caractérise précisément le point de transition vitreuse. Le comportement algébrique de la relation courant-tension est alors une manifestation de l'invariance d'échelle parfaite au point critique, et montre que la transition de vortex glass est continue, du second ordre. Les courbes situées à gauche ( $T > T_g$ ) présentent une rupture de pente entre un régime ohmique à faible courant (thermally activated flux flow) et rejoignent ensuite le régime critique. Une seconde ligne droite, sert de repère pour estimer le comportement ohmique (pente 1). Les courbes situées en bas, à droite ( $T < T_g$ ), sont critiques si le courant est assez fort, mais leur pente plonge ensuite, pour devenir asymptotiquement verticale (à peine visible ici). Il s'agit d'un comportement extrêmement sous-linéaire, compatible avec la loi  $V \sim \exp[-(j_c/j)^\mu]$ , preuve que des phénomènes de dynamique lente, avec des barrières divergentes sont à l'œuvre. Mesures de A. Conde-Gaillard et T. Klein. LEPES.

### 1.3 Transition de fusion dans les systèmes de vortex

Les diagrammes de phase typiques des composés supraconducteurs sont généralement tracés dans le plan champ magnétique  $H$ , température  $T$ . Dans les échantillons propres, en champ faible, les vortex subissent une transition du premier ordre séparant la phase «liquide de vortex» et la phase cristalline (cristal ou encore «verre de Bragg», qui est un réseau distordu par le désordre [Giamarchi]). L'observation d'un domaine de coexistence, la mesure directe du saut de l'aimantation (variation de la densité des vortex), ainsi que de la chaleur latente à la transition, ont apporté une confirmation éclatante du mécanisme de fusion, déjà largement admis ([Crabtree] pour les références). Dans les composés tridimensionnels, la ligne de fusion se comporte comme  $T_m \sim H^{-1/2}$ .

La quantité d'impuretés présente dans un échantillon est fixée lors de son élaboration<sup>3</sup>, et ne peut pas être variée aisément. Si le désordre est fixé (ou «gelé»), son influence sur les vortex, en revanche, dépend du champ magnétique, et est d'autant plus significative que le celui-ci est intense. De façon grossière, le désordre agit comme une force spatialement aléatoire mais constante dans le temps (contrairement à la température), et on suppose généralement que cette force dérive d'un potentiel. On observe qu'il est possible de désordonner le réseau de vortex, c'est-à-dire de détruire sa phase cristalline, simplement en augmentant l'induction  $H$  au delà d'une valeur  $H_m$ , à des températures telles que les fluctuations thermiques sont largement négligeables. Des modèles pour comprendre l'action simultanée du désordre et de la température ont été proposés ([Ertas, Giamarchi2]).

Il est donc courant de considérer qu'en augmentant le champ magnétique, on augmente l'effet du désordre. Ainsi, la transition liquide-cristal (1<sup>er</sup> ordre) devient une transition liquide-verre (2<sup>eme</sup> ordre) au delà d'un certain champ (voir figure 6.1, page 161).

### 1.4 Le cas particulier des supraconducteurs lamellaires

Une famille de supraconducteurs présente la particularité d'être extrêmement anisotrope. Ce sont les  $BiSrCaCuO$ ,  $HgBaCaCuO$ , certains matériaux organiques... Ils ont le mérite de détenir le record actuel (1998) de température critique, à savoir  $133K$ .

Ces composés se présentent sous la forme de couches supraconductrices empilées suivant un «axe  $c$ », à une distance  $d$  les unes des autres. Cette distance  $d$  est supérieure à la longueur de cohérence  $\xi_c$  des paires de Cooper dans cette direction. Le modèle de Ginzburg-Landau anisotrope ne peut décrire correctement une telle situation, et on lui préfère le modèle de Lawrence-Doniach [Tinkham]. Le passage des paires d'électrons d'une couche à l'autre se fait par effet tunnel, si bien que les paramètres d'ordre de

---

3. L'irradiation du matériau par des électrons permet d'induire plus ou moins de désordre ponctuel.

deux plans superposés sont couplés par un terme «Josephson». Dans un tel composé, il n'est plus possible d'individualiser les lignes de vortex car le paramètre d'ordre n'existe que sur les couches supraconductrices. Une ligne de vortex devient un empilement de galettes («pancakes» est le terme consacré) en interaction les unes avec les autres. Deux galettes appartenant au même plan se repoussent, alors que deux galettes appartenant à des plans différents s'attirent. Cela favorise leur empilement à basse température en un réseau triangulaire de galettes alignées verticalement suivant l'axe  $c$ .

Les supraconducteurs lamellaires offrent une complexité supplémentaire, venant de ce que les couches pourraient éventuellement se découpler les unes des autres. Il devient possible de traiter les galettes comme des particules classiques, en interaction<sup>4</sup>, alors que dans les composés tridimensionnels, les lignes de vortex se comporteraient plutôt comme les lignes d'univers de bosons 2D [Nelson].

En 1991, des auteurs ont proposé de décrire les vortex du composé *BSCCO* comme un fluide de particules classiques, restreintes à se déplacer dans leurs couches respectives [Sengupta]. Ils ont été contraints pour cela à simplifier l'interaction entre galettes, pour ne retenir que l'interaction d'origine électromagnétique, qui a l'avantage d'être vraiment une interaction à deux corps. Le point de cristallisation est obtenu par un calcul de fonctionnelle densité.

La prise en compte du désordre ponctuel a été réalisée par G.MENON et C.DAS-GUPTA, suivant la méthode qui sera largement décrite au chapitre 6. L'étape suivante est de parvenir à une description complète du diagramme de phase (*voir figure 6.1, page 161*), incluant la phase vitreuse. Ce faisant, nous proposons de considérer le verre de vortex comme un «verre structural», où les positions des galettes sont figées, à cause de leurs interactions d'une part, et du désordre extrinsèque d'autre part. C'est pour débroussailler cette voie qu'a été entrepris le travail exposé au chapitre 7, mais il n'est pour l'instant question que d'un fluide de sphères dures, placées dans un désordre extérieur artificiel.

[deGennes] P.G de Gennes, *Superconductivity of Metal and Alloys*, Advances Book Classics, Addison-Wesley (1989).

[Blatter] G.Blatter, M.Feigel'man, V.Geshkenbein, A.Larkin et V.Vinokur, *Vortices in high temperature superconductors*, Review of Modern Physics 66(4) (1994).

[Crabtree] G.Crabtree et D.Nelson, *Vortex physics in high temperature superconductors*, Physics Today (April 1997)

[Tinkham] Michael Tinkham *Introduction to Superconductivity* 2<sup>nd</sup> edition, Mc Graw-Hill International, 1996

4. Bien que n'obéissant pas aux équations de hamilton.

- [Fisher] M.P.A Fisher, *Vortex-glass superconductivity: a possible new phase in bulk high- $T_c$  oxides*, Phys.Rev.Letter 62(12) page 1415 (1989)
- [Fisher, Fisher et Huse] D.S. Fisher, M.P.A Fisher, D.A. Huse *Thermal fluctuations, quenched disorder, phase transitions, and transport in type II superconductors*, Phys.Rev.B 43(1) page 130 (1991)
- [Koch] R.H Koch, V Foglietti, W.J Gallagher, G Koren, A Gupta, M.P.A Fisher *Experimental evidence for vortex-glass superconductivity in YBaCuO* Phys.Rev.Letter 63(14) page 1511 (1989)  
Voir aussi T Klein, L Baril, C Escribe-Filippini, J Marcus et A.G Jansen *Flux motion and phase transition in superconducting (K, Ba)BiO<sub>3</sub> single crystals* Phys.Rev.B 53(14) page 9337 (1996).
- [Chauve] P.Chauve, T.Giamarchi et P.Le Doussal *Creep via dynamical functional renormalization group*, report cond-mat/9804190.
- [Giamarchi] T Giamarchi et P Le Doussal *Elastic theory of flux lattices in the presence of weak disorder* Phys.Rev.B 52(2) page 1242 (1995)
- [Ertas] D.Ertas et D.Nelson *Irreversibility, mechanical entanglement end thermal melting in superconducting vortex crystal with point impurities*, Physica C 272 page 79 (1996)
- [Giamarchi2] T.Giamarchi and P.Le Doussal *Phase diagrams of flux lattices with disorder*, Phys.Rev.B 55(10) page 6577 (1997)
- [Nelson] D.R Nelson and H.S Seung *Theory of melted flux liquids* Phys.Rev.B 39(13) page 9153 (1989)
- [Sengupta] S.Sengupta, C.Dasgupta, H.R Krishnamurthy, G.I Menon et T.V Ramakrishnan *Freezing of the vortex liquid in high- $T_c$  superconductors: a density-functional approach*, Phys.Rev.Lett 67(24) page 3444 (1991)

## Première partie

# Champ moyen dynamique d'une particule avec force extérieure



## Chapitre 2

# Introduction à la physique du système vitreux modèle

Ce chapitre, important, introduit le champ moyen de la dynamique de Langevin d'une particule en présence d'un potentiel d'ancrage. La section 2.1 introduit le système modèle. Les résultats de l'approche variationnelle des répliques sont résumés en 2.2. J'introduit ensuite la dynamique de champ moyen (2.3), détaillée dans les cas particuliers du vieillissement (2.4), et du déplacement à vitesse finie, causé par une force extérieure (2.5).

## 2.1 Le système modèle et sa problématique

### 2.1.1 Un système modèle

On appelle «toy-model» des milieux désordonnés, le système composé d'une particule classique placée dans un potentiel qui est la superposition d'une partie harmonique  $\mu\vec{x}^2/2$ , et d'une partie aléatoire  $V(\vec{x})$ . Ce modèle a été introduit par J. VILLAIN *et collaborateurs*, en liaison avec le modèle d'Ising en champ aléatoire [1]

$V(\vec{x})$  est un potentiel tiré au hasard parmi un ensemble de désordres possibles. Pour des raisons de commodité, il s'agit la plupart du temps d'un ensemble muni d'une distribution (fonctionnelle) de probabilité gaussienne  $\mathcal{P}[V(\vec{x})]$ . On parlera, par abus de langage, de désordre gaussien.

Le confinement quadratique  $\mu$  peut, soit refléter un ingrédient physique, par exemple l'élasticité d'une paroi de domaine dans l'approche originale de J. VILLAIN, soit être introduite à des fins de "régularisation", pour qu'un réel équilibre thermodynamique de la particule soit possible. Si l'on s'intéresse à la dynamique de diffusion de la particule, on fera naturellement tendre  $\mu$  vers 0. Nous considérerons dans ce travail tantôt  $\mu$  fini, tantôt  $\mu$  nul.

Du point de vue dynamique, il est intéressant de forcer la particule à se mettre en mouvement. Une première façon consiste à poser  $\mu = 0$  et à exercer une force finie. La deuxième façon, si l'on tient à garder un potentiel de confinement  $\mu$ , consiste à

mettre celui-ci en mouvement à vitesse constante, et la particule suivra. L'allongement du ressort déterminera alors la force moyenne exercée sur la particule.

Les deux procédures ci-dessus peuvent conduire à des résultats différents, et c'est l'objet de la seconde partie de cette thèse que d'en étudier un exemple explicite.

Cette première partie est exclusivement consacrée à l'étude du «toy-model» dans la limite où la dimension de l'espace environnant  $N$  tend vers l'infini. Le système acquiert alors des propriétés vitreuses, lorsque la température est abaissée en dessous d'un certain seuil. Cette limite de dimension infinie peut être considérée comme un champ moyen, et la phase «verre»<sup>1</sup> qu'il décrit, constitue l'un des systèmes vitreux les plus simples à la disposition des théoriciens.

C'est pourquoi, dans ce travail, je qualifierai le toy-model de «système modèle», et, dans sa limite de dimension infinie, de «système vitreux modèle» – et ce, indépendamment de la présence ou non du confinement ou d'une force extérieure.

Après avoir introduit la notion de désordre gaussien, je replacerai le «système vitreux modèle» au sein de trois problématiques auquel il est lié. Il s'agit d'une part de la diffusion classique en milieu désordonné, d'autre part du problème de l'ancrage des «surfaces aléatoires», et enfin du comportement d'un système vitreux en présence d'un forçage extérieur.

### 2.1.2 Les désordres gaussiens.

Les désordres gaussiens sont une modélisation idéale, visant à décrire, par exemple, des matériaux “sales” : présence d'impuretés, de lacunes, de défauts cristallins, de défauts de stœchiométrie... Le potentiel aléatoire  $V(\vec{x})$  qui en résulte est tiré suivant une distribution gaussienne  $\mathcal{P}[V(\vec{x})]$ , que l'on justifie généralement en disant que  $V(\vec{x})$  résulte de l'influence d'un grand nombre d'impuretés indépendantes, menant à une loi gaussienne en vertu du théorème de la limite centrale.

Pour que l'usage d'un désordre gaussien soit légitime, il faut que les résultats physiques obtenus soient suffisamment universels et indépendants de la nature détaillée du désordre en question.

Un désordre gaussien est entièrement déterminé par ses deux premiers moments (La barre horizontale désigne la moyenne sur le désordre) :

$$\begin{aligned}\overline{V(\vec{x})} &= \int \mathcal{D}[V(\vec{x})] V(\vec{x}) \mathcal{P}[V(\vec{x})], \\ &= 0.\end{aligned}\tag{2.1}$$

$$\begin{aligned}\overline{V(\vec{x})V(\vec{y})} &= \int \mathcal{D}[V(\vec{x})] V(\vec{x})V(\vec{y}) \mathcal{P}[V(\vec{x})], \\ &= \mathcal{V}(\|\vec{x} - \vec{y}\|).\end{aligned}\tag{2.2}$$

La fonction  $\mathcal{V}$  est appelée corrélateur du désordre gaussien<sup>2</sup>. Ainsi défini, le corréla-

---

1. La nature de cette transition vitreuse est amplement décrite dans la suite de ce chapitre.

2. Bien que cela soit possible, il est de peu d'utilité en pratique d'explicitier  $\mathcal{P}[V(\vec{x})]$ . Cette distribution fait intervenir la transformée de Fourier de la fonction  $\mathcal{V}$ , qui doit nécessairement être partout positive.

teur est invariant par translation et rotation. Un tirage particulier  $V(\vec{x})$  ne possède pas, bien sûr, lui-même ces propriétés d'invariance. C'est seulement en faisant la moyenne sur tous les tirages possibles, que l'on retrouve ces symétries.

Il est plus commode de se représenter un potentiel gaussien dans l'espace de Fourier. Les modes de Fourier  $\tilde{V}(\vec{k}) = \int d\vec{r} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} V(\vec{r})$ , indicées par  $\vec{k}$ , sont des variables gaussiennes, indépendantes. Cela provient de ce que  $\overline{V(\vec{x})V(\vec{y})}$  ne dépend que de la différence  $\vec{x} - \vec{y}$ . La variance de chaque mode  $\tilde{V}(\vec{k})$  est  $\tilde{V}(\|\vec{k}\|) = \overline{V(\vec{k})V(-\vec{k})}$ , transformée de Fourier du corrélateur  $\mathcal{V}(\vec{r})$ . Il est possible, de cette façon, d'engendrer numériquement des désordre gaussiens, comme sur la figure 2.1.

On distingue a-priori deux catégories de désordres gaussiens. Ceux dont le corrélateur diverge lorsque la séparation  $\|\vec{x} - \vec{y}\|$  tend vers l'infini, sont dits rugueux. L'exemple le plus fréquemment rencontré est :

$$\overline{V(\vec{x})V(\vec{y})} = \|\vec{x} - \vec{y}\|^{1-\gamma}, \quad 0 < \gamma < 1. \quad (2.3)$$

La différence en énergie de deux points éloignés peut alors devenir aussi grande que l'on veut, et la notion de hauteur «moyenne» du potentiel  $V(\vec{x})$  n'a pas de sens.

Ceux dont le corrélateur reste borné lorsque  $\|\vec{x} - \vec{y}\| \rightarrow \infty$  sont «lisses». Par exemple :

$$\begin{aligned} \overline{V(\vec{x})V(\vec{y})} &= \Upsilon^2(1 + \|\vec{x} - \vec{y}\|)^{1-\gamma}, \quad \gamma > 1, \\ \overline{(V(\vec{x}) - V(\vec{y}))^2} &= 2\Upsilon^2 \left[ 1 - (1 + \|\vec{x} - \vec{y}\|)^{1-\gamma} \right]. \end{aligned} \quad (2.4)$$

Le corrélateur considéré ci-dessus décroît algébriquement, et doit être régularisé à courte distance. La différence typique d'énergie entre deux points donnés reste de l'ordre de  $\Upsilon$  (cf figure 2.1). De larges fluctuations de  $V(\vec{x})$ , au sens statistique du terme, ne sont cependant pas exclues, et jouent même un rôle crucial dans la physique du système vitreux modèle.

Les potentiels rugueux sont généralement qualifiés de potentiels «corrélés à longue distance» et les potentiels lisses de «corrélés à courte distance». Ces dénominations font référence à la nature du comportement de diffusion que la particule subit, et qui est différent dans les deux cas.

Les potentiels à corrélations algébriques conviennent pour décrire l'ancrage d'objets interagissant avec les défauts via des forces à longue portée –forces élastiques par exemple–. Le corrélateur exponentiel est un autre type de désordre corrélé à courte distance. On le définit par :

$$\overline{V(\vec{x})V(\vec{y})} = \Upsilon^2 \exp\left(-\frac{(\vec{x} - \vec{y})^2}{\xi^2}\right). \quad (2.5)$$

Ce corrélateur possède une échelle d'énergie  $\Upsilon$  et une échelle de longueur  $\xi$ . Il convient particulièrement pour décrire l'ancrage de cœur d'un vortex dans un supraconducteur. On peut espérer retrouver avec lui les ingrédients importants de la phénoménologie de l'ancrage, tel la force critique  $F_c$ , définie comme le rapport de l'énergie typique  $\Upsilon$  à la longueur typique  $\xi$  (cf section suivante).

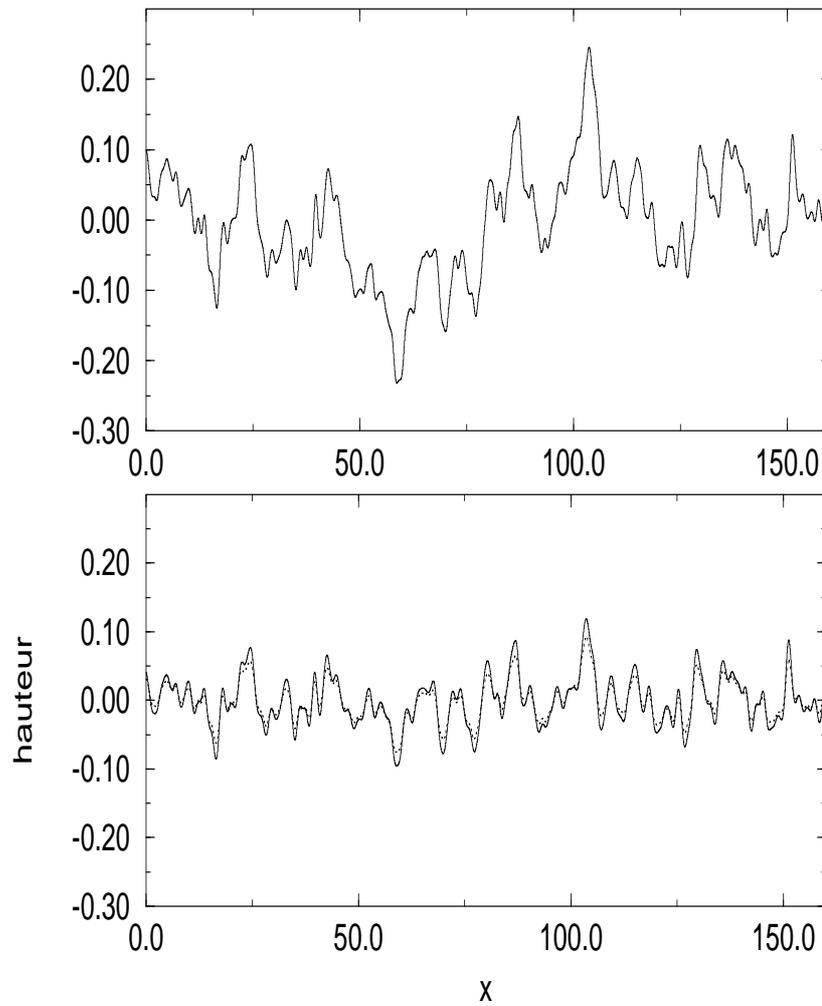


FIG. 2.1 – Les mêmes nombres aléatoires ont servi à fabriquer un potentiel rugueux (corrélation  $\gamma = 0.5$ ), en haut, et un potentiel lisse (corrélation  $\gamma = 1.5$ ) en bas. Un potentiel corrélé exponentiellement a aussi été superposé sur la figure du bas, et s'avère très peu différent du corrélateur algébrique. C'est là un artefact de la dimension 1, et devient faux en dimension plus élevée. Dans le premier cas, les barrières croissent avec la distance, tandis que dans le second, elles saturent à  $\pm 0.10$ , à l'échelle du dessin.

### 2.1.3 Le problème de la diffusion en milieu désordonné

La première problématique à laquelle le système modèle se rapporte est la diffusion en milieu désordonné. Une particule est placée au sein d'un potentiel désordonné, et l'on cherche à déterminer la nature de son mouvement de diffusion lorsque, asymptotiquement, le temps d'observation  $t$  tend vers l'infini. On cherche également, pour une force quelconque appliquée, à connaître la vitesse moyenne acquise par la particule. La fonction  $v(F)$  obtenue est appelée caractéristique force-vitesse du système.

La dynamique considérée ici est une dynamique de Langevin suramortie :

$$\eta \dot{\vec{x}}(t) = -\vec{\nabla} V(\vec{x}(t)) + \vec{\zeta}(t). \quad (2.6)$$

$V(x)$  est l'énergie potentielle totale et  $\zeta(t)$  un bruit de Langevin avec les corrélations habituelles :

$$\langle \zeta^\alpha(t) \cdot \zeta^\beta(t') \rangle = 2T\eta \delta_{\alpha\beta} \delta(t-t'). \quad (2.7)$$

$\alpha, \beta$  sont les indices de coordonnée de la particule,  $\eta$  est le coefficient de frottement visqueux et  $\nu = \eta^{-1}$  la mobilité de la particule.

On appelle «situation de diffusion normale» le cas où les trois conditions suivantes sont simultanément vérifiées :

1° En l'absence de force extérieure, on observe que la valeur moyenne quadratique de la position croît linéairement avec le temps ( $N$  est la dimension d'espace) :

$$\langle \vec{x}(t)^2 \rangle_{t \rightarrow \infty} = 2N\bar{D}t + o(t). \quad (2.8)$$

2° En présence d'une force appliquée  $\vec{\mathcal{F}}$  faible, le déplacement moyen est proportionnel à  $t$  :

$$\langle \vec{x}(t) \rangle_{t \rightarrow \infty} = \bar{\nu} \vec{\mathcal{F}} t + o(t). \quad (2.9)$$

3° Les coefficients de diffusion  $\bar{D}$  et de mobilité  $\bar{\nu}$  vérifient la relation d'Einstein  $\bar{D} = T\bar{\nu}$  ( $T$  température).

Dans une telle situation, le désordre n'a pour effet que de ralentir la diffusion, sans en changer la nature. Vu à une échelle suffisamment grande, et quitte à redéfinir l'échelle de temps  $t$  pour tenir compte de ce ralentissement, le mouvement de la particule est qualitativement le même qu'en l'absence de désordre. Une théorie de la diffusion cherchera à déterminer quantitativement de combien les coefficients de mobilité et de diffusion sont réduits, comparé à leur valeur initiale,  $\nu$  et  $D$ .

On appelle situation de diffusion anormale le cas où la variance  $\langle \vec{x}(t)^2 \rangle$ , et le déplacement  $\langle \vec{x}(t) \rangle$  en présence d'une force, croissent moins vite<sup>3</sup> que  $t$ . En d'autres termes,  $\bar{D}$  et  $\bar{\nu}$  sont asymptotiquement nuls. Le potentiel désordonné parvient à changer qualitativement la nature de la diffusion et domine à grande échelle et aux temps longs les effets thermiques.

---

3. Nous ne considérons ici que des comportements «sous-diffusifs», qui sont de règle lorsque on s'intéresse à l'effet d'un champ de force dérivant d'un potentiel d'ancrage.

D'un point de vue phénoménologique, on admet que les potentiels lisses, donnent lieu à une diffusion normale, tandis que les potentiels rugueux suscitent en revanche une diffusion anormale. Cela explique pourquoi les premiers sont qualifiés dans ce contexte de «corrélés à courte distance» et les seconds «à longue distance». Il n'existe malheureusement pas à ce sujet de résultats rigoureux, excepté pour  $N = 1$ .

**Mobilité dans le cas unidimensionnel** La caractéristique force-vitesse, dans le cas unidimensionnel a fait l'objet d'une étude exhaustive [2, 3], en fonction de l'exposant  $\gamma$  du désordre gaussien (*équations 2.4 et 2.3*). La diffusion apparaît comme normale pour  $\gamma > 1$  et anormale pour  $\gamma < 1$ , avec dans ce dernier cas, une réponse en vitesse à la force appliquée  $F$  très non linéaire :

$$v \sim \left(\frac{F}{F_0}\right)^\delta \exp \left[ - \left(\frac{F_0}{F}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \right]. \quad (2.10)$$

La force  $F_0$  et l'exposant  $\delta$  dépendent du détail du modèle.

Le cas particulier  $\gamma = 0$  est mieux connu sous le nom de modèle de Sinai[4]. Le potentiel aléatoire est alors l'équivalent d'un mouvement brownien suivant la coordonnée d'espace  $x$ . Cette propriété remarquable en permet l'étude détaillée [5, 6] : le comportement diffusif en l'absence de force appliquée est en  $\langle \vec{x}(t)^2 \rangle \sim \log^4(t)$ , et la caractéristique force vitesse présente un seuil à température finie  $v \sim (F - F_s) \Theta(F - F_s)$  –avec  $\Theta$  fonction de Heaviside–[3].

Les potentiels à courte portée  $\gamma > 1$  et a fortiori ceux dont le corrélateur est exponentiel (*équation 2.5*) donnent lieu à une mobilité finie, et donc à une diffusion normale. La mobilité est alors donnée par l'expression [2, 3] :

$$\bar{\nu}^{-1} \propto \overline{\exp(V(x)/T)} \times \overline{\exp(-V(x)/T)}. \quad (2.11)$$

La barre désigne toujours la moyenne sur le potentiel aléatoire (pas obligatoirement gaussien), et  $x$  un point quelconque arbitraire, dont le choix n'a pas d'importance. Cette expression résulte de la contribution de toute les barrières de potentiel  $V(x)$  que rencontre la particule en se déplaçant de  $x = -\infty$  à  $x = \infty$ .

La méthode utilisée par les auteurs de [2, 3] repose sur l'équation de Fokker-Planck, pour laquelle il faut chercher une solution avec un courant de particules stationnaire, dans la direction de la force appliquée. Le fait que la dimension de l'espace soit précisément un, permet d'obtenir l'équivalent d'une intégrale première de l'équation de Fokker-Planck. C'est également pourquoi le résultat n'est pas généralisable en dimension supérieure.

**Mobilité et diffusion en dimension supérieure** Aucun résultat aussi précis que (2.11) n'est disponible en dimension supérieure ou égale à deux. Une particule, pour aller d'un point à un autre a de multiples possibilités, et les barrières les plus hautes dont le franchissement était obligatoire pour  $N = 1$ , peuvent maintenant être contournées.

La dimension 2 joue fréquemment, dans le cadre du mouvement brownien, un rôle particulier. Des résultats fondés sur une approche de groupe de renormalisation montrent que, lorsque la force aléatoire dérive d'un potentiel, la diffusion de la particule est corrigée pour devenir une loi de puissance  $\langle \vec{x}^2(t) \rangle \sim t^\alpha$ ,  $\alpha(T) < 1$ , à toute température. Cela provient de ce que la particule doit franchir des barrières dont la taille typique croît logarithmiquement avec la distance [7]. La mobilité doit alors être affectée, elle aussi, pour devenir (asymptotiquement) nulle.

En dimension supérieure ou égale à 3, l'approche phénoménologique dans le cas des potentiels corrélés à courte distance consiste à comparer la température du système à l'échelle typique d'énergie  $\Upsilon$  du potentiel d'ancrage désordonné. Si  $T \geq \Upsilon$ , la température est trop élevée pour que le désordre s'oppose efficacement à sa diffusion. La particule se déplace quasi-librement, avec des coefficients  $\overline{D}, \overline{\nu}$  peu différents de  $D, \nu$ .

Si  $T \ll \Upsilon$ , la particule passe la plus grande partie de son temps au fond de minima locaux du potentiel d'ancrage, et son mouvement se fait par activation thermique. Le déplacement d'un minima à l'autre est dû à une conjonction favorable du bruit thermique, dont la probabilité de réalisation par unité de temps est donnée par le facteur d'Arrhénius  $\exp(-U/T)$  (où  $U$  est la barrière à franchir). La constante de diffusion est alors de l'ordre de  $\overline{D} = D \exp(-\overline{\Upsilon}/T)$ . La mobilité  $\overline{\nu}$  est modifiée de façon identique. Notons que  $\overline{\Upsilon}$  doit être du même ordre que  $\Upsilon$ , mais pas forcément égal.

La transition  $T \simeq \Upsilon$  entre le régime activé thermiquement et le régime quasi-libre s'appelle le désancrage thermique (*figure 2.2*). Ce phénomène très général se produit aussi pour des objets étendus – surfaces élastiques, réseaux de vortex... –

Lorsqu'il est possible de définir une longueur caractéristique  $\xi$  du potentiel désordonné, on appelle «force critique» le rapport  $F_c = \Upsilon/\xi$ . La force critique contrôle l'allure de la caractéristique force-vitesse dans le régime activé thermiquement. Si  $F \ll F_c$ , la vitesse de la particule, donnée par la réponse linéaire vaut  $v = \overline{\nu}F$ . Lorsque  $F \gg F_c$ , la force extérieure est trop forte pour que le potentiel d'ancrage puisse la retenir, et  $v = \nu F$ . Le raccordement entre les deux régimes se fait autour de  $F_c$  par une branche non-linéaire.

Peu de choses sont connues concernant les potentiels corrélés à longue distance en dimension supérieure à deux, mais il s'agit très vraisemblablement d'une diffusion anormale. L'absence d'échelle d'énergie typique fait qu'à suffisamment grande échelle, la température apparaîtra comme faible devant la taille des barrières d'énergie à franchir. Quel que soit le point d'origine  $\vec{x} = 0$  considéré, celles-ci croissent avec la distance comme  $\|\vec{x}\|^{(1-\gamma)/2}$ . On estime  $\langle x^2(t) \rangle$  en disant que la particule, pour diffuser jusque-là, a dû franchir des barrières d'énergie de l'ordre de  $\|\vec{x}(t)\|^{(1-\gamma)/2}$  et qu'il lui a fallu un temps de l'ordre de  $\exp(\|\vec{x}(t)\|^{(1-\gamma)/2}/T)$ , d'où  $\langle x^2(t) \rangle \sim \ln(t)^{4/(1-\gamma)}$ . Ce résultat s'avère exact dans le cas du modèle de Sinai.

Pour déterminer la relation force-vitesse, on cherche la barrière typique que la particule doit franchir dans la direction de la force  $F$ . Alors que la notion d'échelle d'énergie disparaît lorsqu'on considère un potentiel corrélé à longue distance, la notion de force critique subsiste, car elle ne dépend que des petites échelles de longueur. Lorsque

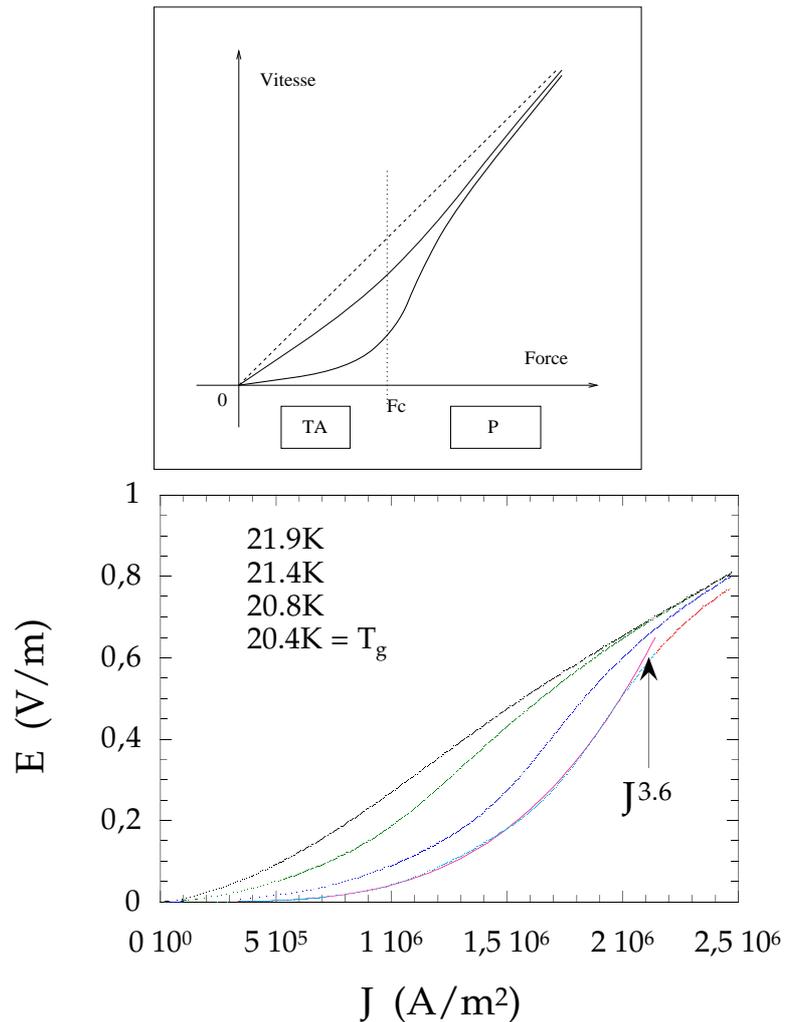


FIG. 2.2 – Le phénomène de désancrage thermique. Figure du haut: la courbe droite pointillée représente la friction en l'absence de désordre. A haute température, le désordre n'affecte pratiquement pas l'allure de la caractéristique. A basse température, en revanche, la caractéristique est faite de deux régimes linéaires. Le premier, marqué «TA» est un mouvement thermiquement activé, de pente très faible. Le second «P» est un régime de force élevée, où le désordre est perturbatif. Figure du bas: un réseau de courbes courant-tension, paramétré par la température, d'un échantillon de supraconducteur  $(K, Ba)BiO_3$ . Le courant joue le rôle de la force, et la tension de la vitesse. Le phénomène de désancrage thermique est donc très général, s'appliquant aussi bien à la particule brownienne qu'aux objets étendus. Courbe obtenue par A. Conde-Gaillardo et T. Klein. LEPES.

$F \ll F_c$ , le potentiel est dominé à courte distance par le désordre. A longue distance, le biais  $-\vec{F} \cdot \vec{x}$  l'emporte, et on détermine facilement la barrière typique  $U$  que la particule doit franchir, et le déplacement typique  $d$  qui résulte de ce franchissement (*voir aussi figure 2.3*) :  $U(F) \sim F^{-(1-\gamma)/(1+\gamma)}$ ,  $d \sim F^{-2/(1+\gamma)}$ , et

$$v \sim F^{\frac{-2}{1+\gamma}} \exp\left[-\frac{\Upsilon}{T} \left(\frac{F_c}{F}\right)^{\frac{1-\gamma}{1+\gamma}}\right]. \quad (2.12)$$

Ce résultat<sup>4</sup> ne s'applique pas aux modèles unidimensionnels, car ce sont les barrières maximales et non les barrières typiques qui dominent la mobilité [2].

L'approche phénoménologique ci-dessus n'est pas du tout contrôlée, et il n'existe pas, en dimension finie, de théorie permettant de sommer de façon rigoureuse sur tous les chemins possibles qu'une particule peut suivre pour aller d'un point à un autre. Ce serait un résultat très important que de pouvoir justifier les comportements ci-dessus, ou éventuellement d'en proposer de nouveaux, car c'est sur un tel raisonnement qu'est fondé par exemple la théorie de l'ancrage collectif des verres de vortex [8].

Le «système vitreux modèle» permet d'étudier rigoureusement la diffusion en milieu désordonné lorsque la dimension de l'espace environnant augmente. En anticipant sur la section 2.5, et le chapitre 3, nous verrons que la notion d'activation thermique s'efface au profit d'une dynamique lente, dans laquelle le rôle de la température est plutôt marginal. En revanche, la notion de force critique subsiste sous une forme pratiquement inchangée.

#### 2.1.4 Le problème des variétés aléatoires

Une variété aléatoire est un terme générique désignant un objet étendu, de dimension quelconque  $D \geq 1$ , et qui se déforme sous l'effet des fluctuations thermiques. Chaque configuration de la variété est caractérisée par une probabilité de réalisation, en l'occurrence un poids de Boltzmann. Cela signifie qu'à toute conformation de la variété est associé une énergie –hamiltonien– Pour les besoins de la physique statistique, la variété peut être supposée plongée dans un espace euclidien de dimension  $N + D$ , et devient une hypersurface.

Une hypersurface élastique est une surface dont le hamiltonien contient un terme pénalisant toute déformation : par exemple un terme proportionnel à l'aire (forme volume de dimension  $D$ ) de l'hypersurface.

La physique des milieux désordonnés s'intéresse à l'effet conjugué des fluctuations thermiques et d'un potentiel d'ancrage désordonné. Pour cela, il est possible dans un premier temps de se restreindre à des échelles assez petites pour qu'il soit possible d'évacuer les questions de topologie et de paramétrer de façon univoque la surface par une fonction de hauteur  $\vec{h}(\vec{x})$  : la surface ne fait pas de surplomb.

---

4. Le préfacteur algébrique devant l'exponentielle est probablement inexact dans le cadre d'une approche aussi élémentaire. Il ne constitue en fait qu'une correction logarithmique au terme dominant  $(F_c/F)^{(1-\gamma)/(1+\gamma)}$  de l'exponentielle.

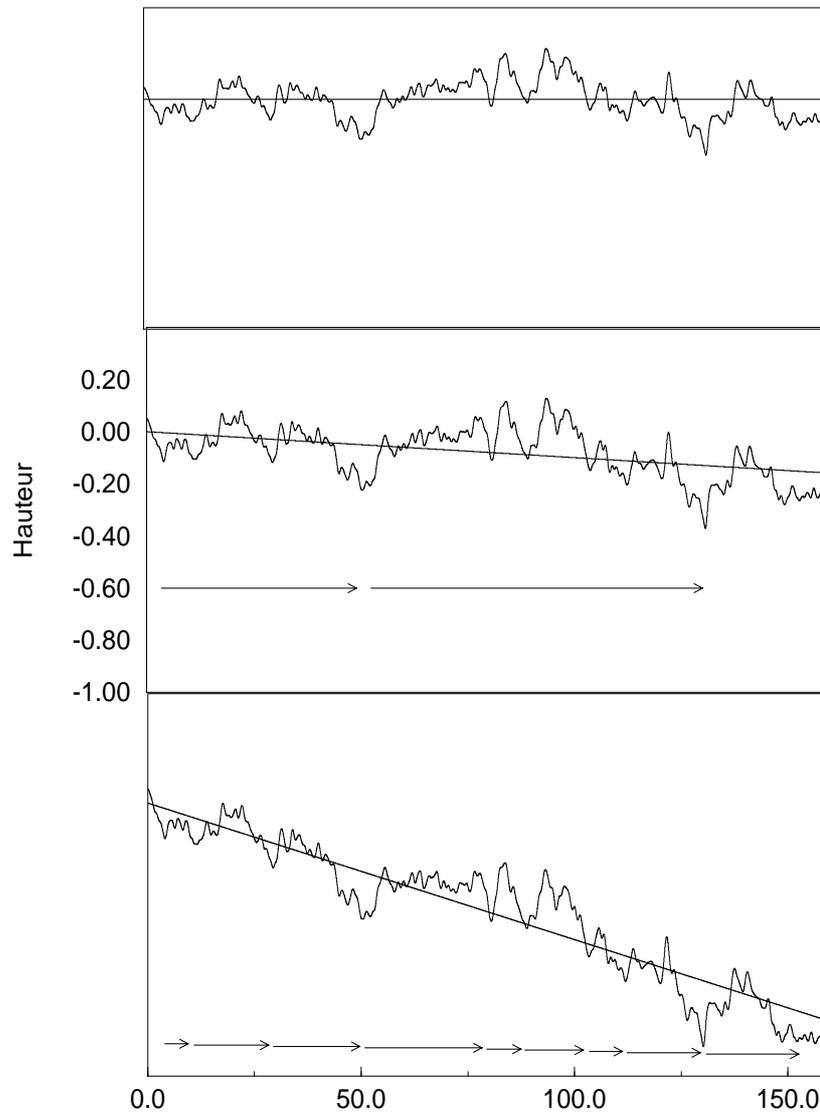


FIG. 2.3 – Le potentiel aléatoire rugueux ci-dessus est tiré, à une dimension, avec une corrélation  $\gamma = 0.5$ . On lui superpose un potentiel linéaire, équivalent à une force constante de plus en plus forte. Les flèches horizontales symbolisent la longueur des sauts que la particule doit accomplir pour descendre d'un minimum local au suivant. La taille des barrières d'énergie correspondantes est d'autant plus élevée que la force est faible et que les sauts sont longs.

L'espace de base paramétré par  $\vec{x} = \{x^i\}$  est de dimension  $D$ . L'espace transverse (fibre), paramétré par  $\vec{h} = \{h^\alpha\}$  est de dimension  $N$ . Le hamiltonien des surfaces aléatoires s'écrit :

$$\mathcal{H}[\vec{h}(\vec{x})] = \int dx^D \left\{ \frac{\mu}{2} \vec{h}^2(\vec{x}) + \frac{c}{2} \sum_{i,\alpha} (\partial_i h^\alpha)^2(\vec{x}) + V(\vec{x}, \vec{h}(\vec{x})) \right\}. \quad (2.13)$$

Le premier terme, de confinement, est introduit à des fins de régularisation. Le second est un terme d'élasticité linéaire isotrope, tandis que le troisième représente le potentiel désordonné. Pour des raisons techniques, il s'avère très difficile de considérer des désordres gaussiens autres que corrélés à très courte portée ( $\delta$ -corrélés en  $x$ ) :

$$\overline{V(\vec{x}, \vec{h})V(\vec{x}', \vec{h}')} = \delta^D(\vec{x} - \vec{x}') \cdot \mathcal{V}(\|\vec{h} - \vec{h}'\|). \quad (2.14)$$

Les surfaces élastiques aléatoires servent à modéliser des situations concrètes très diverses : par exemple les parois de Bloch séparant des domaines magnétiques ( $N = 1$ ;  $D = 2$ ), les lignes triple de mouillage ( $N = 1$ ;  $D = 1$ ), une ligne de vortex dans un supra HTc ( $N = 2$ ;  $D = 1$ ), une dislocation ... A suffisamment grande échelle, ces objets étendus sont bien décrits par une énergie libre élastique. De façon plus générale, on sera tenté de décrire ainsi tous les défauts topologiques résultant d'une transition de phase, à une échelle grande devant la taille caractéristique de variation du paramètre d'ordre. Les réseaux de vortex d'Abrikosov ( $D = 3$ ;  $N = 2$ ) et les ondes de densité de charge ( $D = 3$ ;  $N = 1$ ) ont également des points communs avec les surfaces aléatoires, mais on doit alors tenir compte du fait que les fluctuations sont longitudinales (l'espace de base et l'espace transverse sont confondus), et que le continuum élastique sous-jacent possède une modulation périodique, qui change considérablement la physique [9, 10, 11].

A. LARKIN a montré que l'influence du désordre était toujours non perturbative en dimension  $D \leq 4$  [12]. Du point de vue de la thermodynamique, la question qui se pose est de savoir si la surface se trouve dans une phase haute ou basse température. Dans le premier cas, la physique à grande distance est dominée par un régime de fluctuations thermiques, et caractérisée par une rugosité  $\langle \vec{h}(x) - \vec{h}(y) \rangle \sim \|\vec{x} - \vec{y}\|^{(D-2)/2}$  (où logarithmique à 2 dimensions)<sup>5</sup>. Dans le second cas, les fluctuations à grande distance sont dominées par le désordre et la surface acquiert une rugosité caractérisée par un nouvel exposant indéterminé  $\zeta > (2 - D)/2$ .

Du point de vue dynamique, la phase basse température est une phase de verre, dans laquelle l'équilibre thermodynamique n'est pas atteint, avec soit une brisure d'ergodicité, soit des effets marqués de dynamique lente. En particulier, la réponse de la surface à une force extérieure n'est pas linéaire. L'approche phénoménologique de l'ancrage collectif prédit que le déplacement de la surface élastique dans sa phase basse température, se fait par activation de domaines. Les barrières d'énergie mise en jeu dépendent de façon cruciale de l'exposant de rugosité  $\zeta$  mentionné ci-dessus, et conduisent à des lois de fluage semblables à l'équation 2.12, page 33.

---

5. On suppose ici implicitement  $\mu = 0$ .

Le système modèle est relié au problème des surfaces aléatoires à la fois directement et indirectement.

Le système modèle est apparu pour la première fois dans le contexte du modèle d'Ising en champ aléatoire (RFIM) [1, 13]. La question est de savoir comment le désordre (ici le champ aléatoire) peut modifier les propriétés à grande échelle d'une paroi séparant deux domaines ferromagnétiques d'aimantation opposée. Dans une approche de «renormalisation dans l'espace réel», il faut sommer sur toutes les positions possibles des points que l'on élimine à chaque étape. Chacun des points décimés évolue suivant la direction transverse à la paroi, sous l'influence des points voisins –confinement élastique– et du champ aléatoire –potentiel désordonné–, autrement dit constitue un système modèle.

Le système modèle est relié également au problème du polymère dirigé en milieu aléatoire, c'est à dire le cas particulier  $D = 1$ , dans un champ de forces sans corrélations. Supposons fixée l'origine du polymère  $\vec{h}(0) = 0$ . Un point quelconque du polymère dirigé  $(x, \vec{h}(x))$  est alors régi par un hamiltonien de système modèle, dont le confinement  $\mu$  croît comme  $x^2$  [14].

**De façon plus générale**, le système modèle peut être considéré comme le cas particulier  $D = 0$  des surfaces aléatoires. Il possède déjà en commun avec les systèmes de dimension  $D$  plus élevé, une bonne partie des éléments qui en rendent l'étude si difficile. Ainsi, lorsque le désordre est corrélé à longue distance, des problèmes de métastabilité<sup>6</sup> apparaissent qui mettent en échec les théories usuelles de perturbation [15, 16]. C'est pour appréhender cette physique complexe de la métastabilité, que sont utilisés des outils tels que le Groupe de Renormalisation Fonctionnel (FRG) [17] et la Méthode Variationnelle Gaussienne (GVM) [18, 16], (et [19] pour une revue synthétique de ces deux formalismes).

Dans le cas des potentiels corrélés à courte distance, et en dimension d'espace  $N$  fini, le système modèle est moins riche. Mais si l'on considère la limite  $N \rightarrow \infty$  pour laquelle à la fois la méthode variationnelle gaussienne (*section 2.2*) et le champ moyen dynamique (*section 2.3*) deviennent exacts, le système modèle se révèle un objet d'étude très intéressant. Si l'on excepte la partie purement géométrique, le système modèle possède déjà en lui toute la phénoménologie de la transition vitreuse qui affecte les surfaces de dimension  $D$  plus élevées, et ce, quel que soit le corrélateur du désordre : métastabilité, vieillissement<sup>7</sup>...

Ne serait-ce que d'un point de vue purement technique, il est très avantageux d'étudier le système modèle, car les résultats se transposent très bien aux surfaces élastiques de dimension quelconque [20, 21, 22]. Le système modèle permet de tester de nouvelles méthodes, et leur capacité à appréhender la «métastabilité».

---

6. Métastabilité signifie ici que le système a le choix entre un grand nombre de configurations d'équilibre local distinctes. Le terme «multistabilité» conviendrait aussi bien.

7. La notion de vieillissement sera plus amplement définie à la section 2.3.1.

### 2.1.5 Les systèmes vitreux

Le système modèle, de par sa transition vitreuse lorsque  $N \rightarrow \infty$ , constitue un exemple intéressant à plusieurs titres pour l'étude des verres structuraux. En premier lieu, l'approche du «champ moyen dynamique» présente de fortes analogies avec la théorie du couplage de mode (MC) des verres structuraux [23]. Ces équations de couplage de mode sont de la forme :

$$\ddot{\Phi}(t) + \Omega_0^2 \Phi(t) + \lambda \Omega_0^2 \int_0^t ds \Phi^2(t-s) \dot{\Phi}(s) = 0. \quad (2.15)$$

et décrivent la relaxation d'une fonction d'autocorrélation  $\Phi(t)$  d'un mode de Fourier de la densité  $\rho_{\vec{k}}(t)$  d'un liquide, pour un vecteur d'onde  $\vec{k}$  proche du premier pic du facteur de structure [24].  $\Omega_0$  est une fréquence microscopique caractéristique, et  $\lambda$  un paramètre de couplage lié à la température, et à la densité.

En anticipant sur la section 2.4, l'équation pour une des fonctions de corrélation  $B(t)$  du système modèle est :

$$\dot{B}(t) + \mu B(t) - \frac{2}{T} \int_0^t ds M(B(t-s)) \dot{B}(s) = 2T. \quad (2.16)$$

Pour une valeur critique de  $\lambda$  et  $T$ , respectivement, le comportement des solutions de ces deux équations subit un changement brutal, avec une discontinuité des valeurs limites  $\Phi(\infty)$  et  $B(\infty)$ . Ce phénomène est le signal de l'apparition de la phase vitreuse. La façon dont se produit le changement de comportement est universel et ne dépend pas du détail de la fonction de mémoire  $M$ , ni des termes cinétiques de dérivée par rapport au temps.

En reprenant le raisonnement à l'envers, l'approximation de couplage de mode revient à considérer le liquide comme un système désordonné [25].

Plus généralement, le comportement du système vitreux modèle est commun à nombre d'autres systèmes vitreux, dans le cadre du champ moyen. En particulier, lorsque les corrélations sont à courte distance, il présente de nombreuses analogies avec un autre système vitreux très connu : le verre  $p$ -spin sphérique [26, 27]. Ce dernier est l'un des verres de spin dont la structure thermodynamique –états métastables– est la mieux connue, et qui est depuis longtemps considéré comme pouvant avoir des liens avec la théorie des verres structuraux [28].

Enfin, le système vitreux modèle est susceptible d'être mis en mouvement par l'intermédiaire d'une force extérieure. Cela perturbe de façon non triviale la dynamique dans la phase vitreuse (*chapitre 3*) et constitue, d'une certaine façon, l'analogue d'un verre structural que l'on cisailerait de façon régulière dans une géométrie à la Taylor-Couette (*figure 3.5*).

## 2.2 Approche variationnelle du Système Modèle

La méthode variationnelle détaillée ici, a été introduite pour l'étude des surfaces aléatoires par M.MÉZARD et G.PARISI [18, 16]. On doit A.ENGEL l'étude la plus approfondie du système modèle  $D = 0$  [29].

La méthode variationnelle se propose d'estimer au mieux, d'une part l'énergie libre de la particule, et d'autre part les fluctuations de position de cette particule.

Le système modèle, lorsqu'il devient vitreux, possède un grand nombre d'états métastables. Lesquels s'interprètent naturellement comme liés aux minima du potentiel désordonné. En particulier, lorsque la température  $T$  du système tend vers 0, la géométrie sous-jacente du potentiel désordonné se révèle, et il devient possible d'associer à des quantités géométriques, des grandeurs comme l'énergie moyenne :

$$\overline{E} \underset{\beta \rightarrow \infty}{\sim} \sum_{\text{Minima de } V(x) \text{ les plus profonds}} V(x_i) e^{-\beta V(x_i)}. \quad (2.17)$$

L'espace des configurations du système modèle n'est autre que celui sur lequel la variable dynamique  $\vec{x}$  est définie. On agit directement sur l'énergie des configurations grâce au potentiel aléatoire  $V(x)$ . Il s'agit donc d'un «modèle d'énergies aléatoires», respectueux de la géométrie euclidienne de l'espace des configurations.

Les fluctuations de position de la particule, lorsque la température tend vers 0 devient révélatrice de la répartition des points d'équilibre stables du potentiel  $\mu x^2/2 + V(x)$ . Il apparaît immédiatement qu'à faible couplage, ( $\mu \rightarrow 0$ ) le nombre de solutions de  $\{\mu x_i = -\partial_i V(x)\}$  est très grand, et les problèmes de métastabilité deviennent cruciaux. La méthode variationnelle, contrairement aux méthodes de perturbation, permet d'appréhender une telle multiplicité de solutions métastables, à condition, techniquement parlant, de «briser la symétrie des répliques».

Les développements personnels qui vont suivre sur le système vitreux modèle se sont essentiellement concentrés sur les potentiels corrélés à courte distance, c'est à dire algébriques avec  $\gamma > 1$  (*cf ci-dessous*), ou exponentiels. Aussi la méthode variationnelle ne sera-t-elle présentée que pour cette classe de potentiel.

### 2.2.1 Principe de la méthode variationnelle

La méthode variationnelle devient exacte dans la limite où la dimension  $N$  de l'espace environnant tend vers l'infini. Pour que cette limite ait un sens, la bonne façon de paramétrer le corrélateur du désordre est :

$$\mathcal{V}(\|\vec{x} - \vec{y}\|) = N f \left( \frac{(\vec{x} - \vec{y})^2}{N} \right). \quad (2.18)$$

Deux modèles retiennent particulièrement l'attention. Le corrélateur algébrique, permet d'engendrer un potentiel aléatoire, "auto-similaire" aux grandes échelles.

$$f(Y) = \frac{2}{\gamma - 1} (1 + Y)^{\frac{1-\gamma}{2}}. \quad (2.19)$$

A l'inverse, le corrélateur exponentiel est le prototype de potentiel corrélé uniquement à courte distance.

$$f(Y) = \Upsilon^2 \exp\left(-Y/\xi^2\right). \quad (2.20)$$

Les fonctions  $f$  ainsi définies sont identiques à celles utilisées dans [16, 29] au signe près.

Le but de la méthode est de calculer l'énergie libre  $\overline{F}$ , ainsi que les fonctions de corrélations  $\overline{\langle \mathcal{O}(\vec{x}) \rangle}$  moyennées sur le désordre. Cette moyenne sur le désordre se fait grâce à l'introduction de  $n$  répliques  $\vec{x}_a$ ,  $a = 1 \dots n$  du système [30]. L'énergie libre moyenne est obtenue grâce à la formule :

$$\overline{\ln Z} = \lim_{n \rightarrow 0} n^{-1} (\overline{Z^n} - 1). \quad (2.21)$$

Le calcul des moyennes d'observable devient également possible, car les dénominateurs  $1/Z^n$  intervenant comme facteurs de normalisation des distributions de Boltzmann deviennent égaux à 1.

Le hamiltonien répliqué, moyenné sur le désordre, vaut :

$$H_n = \sum_{a=1}^n \frac{\mu}{2} \vec{x}_a^2 - N \frac{\beta}{2} \sum_{a,b=1}^n f\left(\frac{(\vec{x}_a - \vec{x}_b)^2}{N}\right). \quad (2.22)$$

Le principe de la méthode consiste à approcher le hamiltonien répliqué  $H_n[\vec{x}_a]$ , par un hamiltonien d'essai  $\hat{H}_n[\vec{x}_a]$ , de sorte que :

$$\langle H_n - \hat{H}_n \rangle_{\hat{H}} + \hat{F}_n, \quad (2.23)$$

soit minimal par rapport aux paramètres variationnels de  $\hat{H}$ .  $\langle X \rangle$  désigne la moyenne canonique par rapport au hamiltonien d'essai,  $\hat{F}_n$  l'énergie libre de ce hamiltonien. Ce principe variationnel bien connu stipule que la quantité 2.23 est une borne supérieure de l'énergie libre vraie, excepté si  $H \equiv \hat{H}$  où l'égalité a lieu.

Le hamiltonien d'essai proposé est gaussien :

$$\hat{H} = \frac{\mu}{2} \sum_{a=1}^n \vec{x}_a^2 - \frac{1}{2} \sum_{a,b=1}^n \sigma_{ab} \vec{x}_a \cdot \vec{x}_b, \quad (2.24)$$

et les coefficients  $\sigma_{ab}$  doivent être optimisés pour minimiser la grandeur 2.23.

On définit la fonction de Green, du Hamiltonien gaussien par :

$$G_{ab} = \frac{\beta}{N} \langle \vec{x}_a \cdot \vec{x}_b \rangle. \quad (2.25)$$

La solution dite «symétrique des répliques» consiste à ne conserver que deux coefficients indépendants  $\tilde{\sigma} = \sigma_{aa}$  et  $\sigma = \sigma_{ab}$ , ( $a \neq b$ );  $\tilde{g} = G_{aa}$  et  $g = G_{ab}$  ( $a \neq b$ ).

$$\begin{aligned}\tilde{g} &= \frac{1}{\mu} + \frac{\sigma}{\mu^2}, \\ g &= \frac{\sigma}{\mu^2}.\end{aligned}\tag{2.26}$$

La stationnarité de 2.23 par rapport à  $\{\tilde{\sigma}, \sigma\}$  conduit aux relations d'autocohérence, qui permettent de déterminer  $\sigma, \tilde{\sigma}$  et, puis, en suivant, toutes les autres grandeurs physiques :

$$\begin{aligned}\sigma &= -2\beta f' \left( \frac{2}{\beta\mu} \right), \\ \tilde{\sigma} &= (n-1)(-\sigma) \stackrel{n \rightarrow 0}{=} \sigma.\end{aligned}\tag{2.27}$$

### 2.2.2 Résultats physiques

On obtient immédiatement la valeur moyenne des fluctuations de position d'une particule :

$$\begin{aligned}\frac{1}{N} \overline{\langle \vec{x}^2 \rangle} &= T \tilde{g}, \\ &= \frac{T}{\mu} + \frac{T\sigma}{\mu^2}.\end{aligned}\tag{2.28}$$

La corrélation entre deux répliques distinctes  $a$  et  $b$  ne s'annule pas, et signale que la position moyenne de la particule, avant moyenne sur le désordre, n'est pas nulle :

$$\begin{aligned}\frac{1}{N} \overline{\langle \vec{x} \rangle^2} &= \frac{T\sigma}{\mu^2}, \\ &= -\frac{2}{\mu^2} f' \left( \frac{2T}{\mu} \right).\end{aligned}\tag{2.29}$$

La fonction de corrélation connexe en revanche est égale à :

$$\frac{1}{N} \overline{\langle \vec{x}^2 \rangle - \langle \vec{x} \rangle^2} = \frac{T}{\mu},\tag{2.30}$$

identique à ce que donnerait le théorème d'équipartition de l'énergie, en l'absence de désordre.

Selon les auteurs, l'image physique qui découle de la solution symétrique des répliques, ci-dessus, est la suivante : la position d'origine des fluctuations de la particule est décalée d'une quantité aléatoire  $\vec{x}_0$ , indépendante du temps. La distribution de  $\vec{x}_0$  est gaussienne de variance  $T\sigma/\mu^2$ . La particule fluctue ensuite autour de  $\vec{x}_0$  suivant des fluctuations gaussiennes de largeur  $T/\mu$  comme si le désordre était absent.

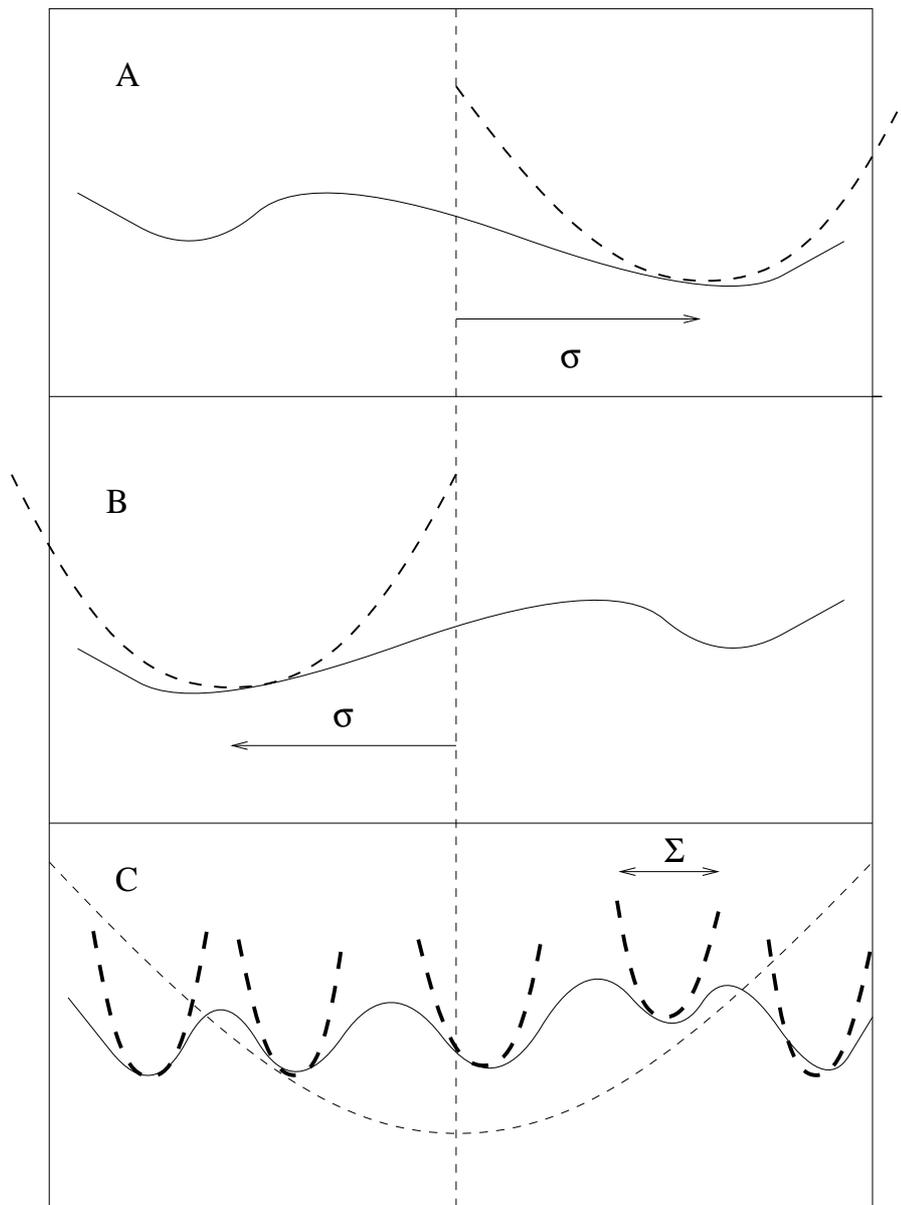


FIG. 2.4 – Cette figure illustre la nature de l'approximation de Larkin, et de la métastabilité. La figure A représente un tirage particulier du potentiel qui décale le centre de la diffusion d'une valeur  $\sigma$ . La parabole pointillée,  $\mu x^2/2$  représente le potentiel de confinement que ressent la particule. La largeur quadratique moyenne de ses fluctuations reste égale à  $T/\mu$ , comme si le désordre était absent. La figure B représente une situation identique, et symétrique de la précédente. Le point d'origine des fluctuations de position de la particule (désigné par la flèche) fluctue d'une réalisation à l'autre, avec une variance égale à  $\sigma$  (équation 2.29). La figure C présente une situation de métastabilité. Les particules diffusent maintenant dans les petites paraboles en pointillé. Les fluctuations quadratiques sont de l'ordre de  $\Sigma$  (équation 2.32). Ce n'est plus le confinement  $\mu$  mais la courbure locale des minima du potentiel qui contrôle la largeur des fluctuations.

Ce résultat ressemble à l'approche de LARKIN<sup>8</sup>, qui revient à supposer que le désordre n'intervient que via la force aléatoire  $-\vec{\nabla}V(\vec{x} = 0)$  qu'il crée à l'origine, et à laquelle le système répond par un déplacement  $\vec{x}_0 = -\vec{\nabla}V(0)/\mu$ . Cela se traduit par un régime de fluctuations caractéristique en  $1/\mu^2$ . L'approche de Larkin est ici équivalente à poser  $\sigma = 2f'(0)$  et coïncide avec la solution symétrique des répliques lorsqu'on fait tendre le rapport  $T/\mu$  vers 0. Cela semble très naturel lorsque  $T$  est constant et  $\mu \rightarrow \infty$ , mais beaucoup moins lorsque  $\mu$  est constant tandis que  $T \rightarrow 0$ .

Le comportement en  $1/\mu^2$  lorsque  $T \rightarrow 0$  est peu physique. Pour mieux comprendre ce qui se passe, il faut se rappeler que la solution symétrique des répliques correspond en fait à un point col du hamiltonien  $\hat{H}_n$ , et tant que le nombre de dimensions  $N$  de l'espace environnant reste fini, les paramètres  $\sigma_{ab}$  sont susceptibles de fluctuer autour de leur valeur de point col. Lorsque le point col correspondant à la solution symétrique perd sa stabilité, (*i.e.* dans ce contexte, le point col qui possède  $n(n-1)/2$  directions indépendantes se met à avoir au moins une valeur propre négative) on dit que la phase symétrique des répliques devient instable. Cette ligne de stabilité porte le nom de «ligne de De Almeida-Thouless»[31].

La ligne de De Almeida-Thouless est donnée ici par l'équation :

$$\mu^2 - 4f''\left(\frac{2T}{\mu}\right) = 0. \quad (2.31)$$

Le développement à  $T/\mu \rightarrow \infty$ ,  $\mu \rightarrow 0$  de l'équation 2.31 conduit à une ligne de stabilité, dans le plan  $(T, \mu)$  joignant l'origine  $T = 0; \mu = 0$ . Le diagramme de stabilité est présenté sur la figure 2.7, page 57. Il présente une curieuse réentrance lorsqu'on diminue  $\mu$  à température fixée.

La solution qu'il faut alors considérer est un point col où la symétrie des répliques est brisée une fois. Cette solution «RSB» qui ne sera pas détaillée ici, dépend de façon cruciale d'un paramètre  $m$ , nécessairement compris entre 0 et 1. Lorsque le potentiel est corrélé à courte distance, les solutions symétrique (RS) et non symétrique (RSB) peuvent coexister, et être stables simultanément. On choisira celle des deux qui est la plus physique, ou encore celle dont l'énergie libre est la plus basse<sup>9</sup>.

Pour délimiter la zone de coexistence, il faut admettre qu'une solution à symétrie brisée cesse d'être thermodynamiquement favorable dès que  $m$  devient plus grand que 1. L'équation obtenue par A. ENGEL, donne la ligne pour laquelle le paramètre  $m$  vaut 1; il y a alors deux paramètres variationnels  $\sigma$  et  $\Sigma$  à déterminer.

$$\sigma = -2\beta f'\left(\frac{2T}{\mu}\right); \quad (2.32)$$

$$\Sigma = -2\beta f'\left(\frac{2T}{\mu + \Sigma}\right) - \sigma; \quad (2.33)$$

8. Proposée initialement dans le contexte des surfaces aléatoires.

9. Façon de parler, car la limite  $n \rightarrow 0$  fait qu'il faut en fait maximiser l'énergie libre.

$$\begin{aligned}
0 &= -\frac{\mu T}{2} \left( \frac{1}{\mu} - \frac{1}{\mu + \Sigma} \right) + \frac{T}{2} \ln \left( \frac{\mu + \Sigma}{\mu} \right) - \frac{1}{2T} f \left( \frac{2T}{\mu + \Sigma} \right) \\
&\quad + \frac{1}{2T} f \left( \frac{2T}{\mu} \right) - \left( \frac{1}{\mu} - \frac{1}{\mu + \Sigma} \right) f' \left( \frac{2T}{\mu} \right).
\end{aligned} \tag{2.34}$$

Le long de cette ligne, les solutions RS et RSB ont exactement la même énergie libre. La ligne  $T(\mu)$  résultant du système d'équation ci-dessus se situe au dessus de la ligne de De Almeida-Thouless sur la figure 2.7, (page 57), mais rejoint néanmoins l'origine ( $T = 0, \mu = 0$ ) du diagramme de stabilité.

La figure 2.7 montre que les limites  $T \rightarrow 0, \mu \rightarrow 0$ , prises dans cet ordre nécessitent de considérer la solution RSB. Celle-ci donne des résultats plus raisonnables en ce qui concerne les fluctuations de la quantité  $\langle \vec{x} \rangle^2$ , qui dans le cas du corrélateur exponentiel, sont de l'ordre de  $1/(\mu\sqrt{\ln(\mu)})$ . La solution RSB va donc bien au delà de la solution de Larkin, et tient compte de la multiplicité des minima locaux (cf figure 2.4).

L'ordre inverse des limites :  $\mu \rightarrow 0$ , puis  $T \rightarrow 0$  conduit à choisir la solution symétrique. C'est cette limite qui est prise dans l'étude géométrique du système modèle au chapitre 4. Cependant il est probable que sous une apparence anodine, cette solution symétrique dissimule en fait un grand nombre d'états métastables capables de piéger la particule dans une configuration non ergodique. De telles situations sont désormais bien connues en ce qui concerne le modèle  $p$ -spin [32]. Les conclusions tirée de l'étude thermodynamique du système modèle sont à interpréter avec prudence.

Pour finir, il est important de noter que les énergies moyennes prédites par la méthode variationnelle sont extensives en  $N$ . Or le corrélateur du désordre (équation 2.18) indique que la valeur typique du potentiel aléatoire est de l'ordre de  $\sqrt{N}$ . La solution de ce paradoxe vient de ce que ce sont les minima de  $V(\vec{x})$  les plus profonds qui dominent la fonction de partition. Il est possible de comprendre pourquoi les minima les plus rares sont d'ordre  $N$  en suivant un argument de J.P.BOUCHAUD [33]. Considérons un cube de taille  $L$ , dans un potentiel aléatoire de longueur caractéristique  $\xi$ . Ce cube contient un nombre  $\sim (L/\xi)^N$  de minima locaux. Ces minima étant supposés indépendants, l'ordre de grandeur des plus profonds d'entre eux est donné par la variance  $\Upsilon\sqrt{N}$  de la distribution gaussienne multiplié par la racine du logarithme du nombre de tirages indépendants, soit  $(\log[(L/\xi)^N])^{1/2} \sim \sqrt{N}$ . On retrouve bien une valeur extensive en  $N$ . La principale faiblesse de ce raisonnement est que l'on raisonne sur un hypercube, objet géométrique qui s'accommode très mal avec les longueurs euclidiennes lorsque  $N \rightarrow \infty$ .<sup>10</sup>

---

10. Une hypersphère de rayon fini ne pouvant contenir aucun hypercube de volume fini, aussi petit soit-il.

## 2.3 La dynamique du système modèle

### 2.3.1 Les brisures d'ergodicité et le vieillissement

Au hamiltonien  $H(\vec{x})$  est associée la dynamique de Langevin (mêmes conventions que pour l'équation 2.6) :

$$\eta \dot{x}_i(t) = -\partial_i H(\vec{x}) + \zeta_i(t), \quad \langle \zeta_i(t) \cdot \zeta_j(t') \rangle = 2T\eta \delta_{ij} \cdot \delta(t - t') \quad (2.35)$$

Le choix d'une dynamique permet de calculer des fonctions de corrélation dépendant du temps. A l'approche d'une transition vitreuse, les temps de relaxation deviennent très grands, et ce, indépendamment de la dynamique choisie. L'équation de Langevin est la plus naturelle, à partir du moment où les variables sont continues.

Soit  $t = 0$  l'instant initial de la dynamique. Pour la plupart des systèmes usuels et quelles que soient les conditions initiales choisies, les valeurs moyennes de produits d'observables de  $x(t)$  prises à temps égaux, sont supposées tendre vers leur valeur moyenne thermodynamique :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle A(x(t)) \cdot B(x(t)) \cdot C(x(t)) \dots \rangle = [A(x) \cdot B(x) \cdot C(x) \dots]. \quad (2.36)$$

Le crochet [ ] désigne la moyenne canonique  $Z^{-1} \int d\vec{x} \exp[-\beta H(\vec{x})]$ . Lorsque ces deux moyennes sont différentes, l'ergodicité est dite brisée.

On attend également de la dynamique qu'elle atteigne un état stationnaire, tel que les fonctions de corrélation à deux temps par exemple, ne dépendent plus en fin de compte, que de l'intervalle de temps écoulé.

$$\lim_{t, t' \gg 1} \langle A(x(t)) \cdot B(x(t')) \rangle \mapsto \mathcal{C}_{AB}(t - t'). \quad (2.37)$$

Dans le cas contraire, le système se trouve dans un état hors d'équilibre (sous-entendu, loin de son équilibre thermodynamique).

Un cas remarquable de dynamique hors d'équilibre porte le nom de vieillissement. Cette situation caractérise un système qui semble avoir atteint son équilibre thermodynamique, mais qui, en réalité, garde en mémoire son histoire thermique écoulée [34]. Généralement, le système est préparé par une opération de trempe rapide, à un instant qui définit l'origine des temps  $t = 0$ . Le laps de temps qui s'écoule ensuite s'appelle l'âge du système.

La réponse à une perturbation est alors constituée d'une contribution rapide qui donne l'illusion d'un système à l'équilibre thermodynamique, et d'une contribution lente dont l'amplitude et le rythme dépendent explicitement de l'âge  $t$  du système.

L'expérience la plus souvent citée en exemple concerne l'aimantation rémanente d'un verre de spin trempé sous champ à l'instant  $t = 0$ , et dont le champ magnétique d'induction est coupé après un «temps d'attente»  $t_w$ . La partie lente de l'aimantation rémanente  $m(t)$  est généralement bien décrite par des courbes maîtresses  $M[t/(t + t_w)]$ .

Il est possible d'être dans une situation de brisure d'ergodicité, tout en étant en régime stationnaire. Il suffit de considérer par exemple l'un des deux états ferromagnétiques, en dessous du point de Curie. On a alors :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle A(x(t)) \rangle = [A(x)]_\alpha, \quad (2.38)$$

[ ]<sub>α</sub> désignant la moyenne de Gibbs dans un état pur α.

A l'inverse, dans certains cas, le point représentatif du système peut donner l'impression d'explorer tout l'espace des phases accessible, mais les fonctions de corrélations ne deviennent jamais stationnaires. Le phénomène est appelé «brisure faible d'ergodicité» [35].

Les deux types de brisures d'ergodicité coexistent probablement dans le système vitreux modèle, selon les conditions initiales choisies. La situation la plus intéressante est celle du vieillissement, correspondant à un ensemble de conditions initiales  $\vec{x}(t=0)$  distribuées uniformément.

### 2.3.2 La méthode de Martin-Siggia-Rose et la limite sphérique

Dans l'équation 2.35, le coefficient de friction peut être posé égal à 1, en redéfinissant l'échelle de temps. Cette redéfinition revient à considérer que parmi les trois unités : Energie, Temps, Longueur, seules deux sont réellement indépendantes. En particulier, la combinaison  $[\eta] = E \cdot T \cdot L^{-2}$  devient sans dimension. À l'inverse, il sera toujours possible de rétablir le coefficient de friction par analyse dimensionnelle. La nouvelle corrélation du bruit thermique devient  $\langle \zeta_i(t) \cdot \zeta_j(t') \rangle = 2T \delta_{ij} \delta(t - t')$ .

Pour étudier la dynamique de Langevin, en présence d'un potentiel gaussien, la technique la plus adaptée est la méthode de Martin-Siggia-Rose, sous sa forme fonctionnelle [36, 37]. Lorsque le système étudié est une simple particule, ce formalisme s'apparente à une intégrale de chemins, –semblable à la mécanique quantique de Feynman–.

Soit l'équation :

$$\dot{x}_i(t) = -\partial_i V(\vec{x}) + j_i(t) + \zeta_i(t). \quad (2.39)$$

$j(t)$  est une force arbitraire indépendante de  $x$ , que l'on fera tendre vers 0 à la fin du calcul.

Le formalisme de Martin-Siggia-Rose (MSR) lui associe une action  $S$  dépendante de deux champs  $\vec{x}(t)$  et  $\vec{\tilde{x}}(t)$  :

$$S = \sum_k \int_0 dt \left\{ T \tilde{x}_k(t)^2 + i \tilde{x}_k(t) \cdot (\dot{x}_k(t) + \partial_k V(\vec{x}) - j_k(t)) \right\}, \quad (2.40)$$

telle que la valeur moyenne sur les différentes histoires thermiques  $\vec{\zeta}(t)$  d'un produit d'observables dépendant du temps, soit donnée par l'intégrale fonctionnelle sur  $x$  et  $\tilde{x}$  :

$$\langle \mathcal{O}(\vec{x}(t)) \rangle = \int \mathcal{D}[\vec{x}(t)] \mathcal{D}[\vec{\tilde{x}}(t)] \mathcal{O}(\vec{x}(t)) e^{-S[x(t), \tilde{x}(t)]}. \quad (2.41)$$

L'absence de facteur de normalisation « $Z^{-1}$ » n'est pas un oubli mais une propriété remarquable de ce formalisme, la fonction de partition  $Z$  de cette intégrale fonctionnelle est toujours égale à 1 [37].

La seconde facilité offerte par cette méthode est la définition aisée des «fonctions de réponse». Les fonctions de réponse expriment la façon dont l'observable  $\vec{x}(t)$  réagit, en valeur moyenne, à des forces perturbatrices exercées à des instants antérieurs, et sont les ingrédients de base d'une théorie de réponse linéaire.

Exerçons une force perturbatrice à l'instant  $t = t_0$ , grâce à la source  $j(t) = j_k \delta(t - t_0)$ . On obtient :

$$\begin{aligned} \left. \frac{\delta \langle \mathcal{O}(\vec{x}(t)) \rangle}{\delta j_k(t_0)} \right|_{j=0} &= \int \mathcal{D}[\vec{x}(t)] \mathcal{D}[\vec{\tilde{x}}(t)] \mathcal{O}(\vec{x}(t)) i\tilde{x}_k(t_0) \exp(-S), \\ &= \langle \mathcal{O}(\vec{x}(t)) i\tilde{x}_k(t_0) \rangle, \end{aligned} \quad (2.42)$$

et plus généralement :

$$\left. \frac{\delta^n \langle \mathcal{O}(\vec{x}(t)) \rangle}{\delta j_{k_0}(t_0) \delta j_{k_1}(t_1) \cdots \delta j_{k_{n-1}}(t_{n-1})} \right|_{j=0} = \langle \mathcal{O}(\vec{x}(t)) i\tilde{x}_{k_0}(t_0) i\tilde{x}_{k_1}(t_1) \cdots i\tilde{x}_{k_{n-1}}(t_{n-1}) \rangle. \quad (2.43)$$

Ce formalisme exige en outre que la valeur moyenne d'un produit formé uniquement de champs auxiliaires  $\tilde{x}$  soit identiquement nulle et que,

$$\langle x(t'_0) x(t'_1) \cdots x(t'_{m-1}) i\tilde{x}(t_0) i\tilde{x}(t_1) \cdots i\tilde{x}(t_{n-1}) \rangle = 0, \quad (2.44)$$

si  $\max\{t'_k\} < \max\{t_k\}$ , exprimant ainsi la causalité de la dynamique de Langevin.

Comme le facteur de normalisation  $Z$  est égal à un, la moyenne sur le désordre gaussien peut être faite sans problème :

$$\begin{aligned} \overline{\langle \mathcal{O}(\vec{x}(t)) \rangle} &= \int \mathcal{D}[V] \mathcal{P}[V(\vec{x})] \left\{ \int \mathcal{D}[\vec{x}(t)] \mathcal{D}[\vec{\tilde{x}}(t)] \mathcal{O}(\vec{x}(t)) \exp(-S) \right\}, \\ &= \int \mathcal{D}[\vec{x}(t)] \mathcal{D}[\vec{\tilde{x}}(t)] \mathcal{O}(\vec{x}(t)) \exp(-\overline{S}), \end{aligned} \quad (2.45)$$

où  $\overline{S}$  est l'action moyennée sur le désordre :

$$\overline{S}[x, \tilde{x}] = -\ln \left( \int \mathcal{D}[V] \mathcal{P}[V(\vec{x})] e^{-S_V[x, \tilde{x}]} \right). \quad (2.46)$$

Avec un désordre gaussien défini comme en 2.18, un confinement quadratique  $\mu x^2/2$  et une équation de Langevin où la source  $j(t)$  a été mise à 0, l'action moyennée vaut :

$$\overline{S} = S_0 + \frac{1}{2} \int_0^\infty dt ds \sum_j 2f' \left( \frac{(\vec{x}(t) - \vec{x}(s))^2}{N} \right) i\tilde{x}_j(t) i\tilde{x}_j(s) \quad (2.47)$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{2} \int_0^\infty dt ds \sum_{j,k} i\tilde{x}_j(t) i\tilde{x}_k(s) \times \\
& \frac{4}{N} f'' \left( \frac{(\vec{x}(t) - \vec{x}(s))^2}{N} \right) (x_j(t) - x_j(s)) (x_k(t) - x_k(s)).
\end{aligned}$$

La partie  $S_0$  de l'action étant respectivement égale, avec confinement  $\mu$  ou avec force extérieure  $F$  :

$$S_0 = \int dt \sum_j (T\dot{\tilde{x}}_j(t)^2 + i\tilde{x}_j(t) \cdot [\dot{x}_j(t) + \mu x_j(t)]); \quad (2.48)$$

$$S_0 = \int dt \sum_j (T\dot{\tilde{x}}_j(t)^2 + i\tilde{x}_j(t) \cdot [\dot{x}_j(t) - F_j]). \quad (2.49)$$

L'action ci-dessus constitue pour tout  $N$  fini, un formidable problème, aussi complexe que l'équation initiale (excepté la moyenne sur le désordre). L'étape suivante consiste donc à faire une approximation «de Hartree» sur l'action. Cette approximation de Hartree revient à supposer les fluctuations des champs  $N^{-1} \sum_j (i\tilde{x}_j(s)x_j(t))$  et  $N^{-1} \sum_j (x_j(t) - x_j(s))^2$  petites devant leurs valeurs moyennes respectives  $r(t, s)$  et  $q(t, s)$ .

Cette hypothèse se trouve particulièrement bien vérifiée lorsque  $N$  devient grand car, si les valeurs moyennes  $r(t, s)$  et  $q(t, s)$  sont d'ordre 1, les différences  $N^{-1} \sum_j i\tilde{x}_j(s)x_j(t) - r(t, s)$  et  $N^{-1} \sum_j (x_j(t) - x_j(s))^2 - q(t, s)$  sont supposées croître comme  $1/\sqrt{N}$ , en vertu du théorème de la limite centrale<sup>11</sup>.

En substituant à  $N^{-1} \sum_j i\tilde{x}_j(s)x_j(t)$  l'expression  $r(t, s) + [N^{-1} \sum_j \tilde{x}_j(s)x_j(t) - r(t, s)]$ , à  $N^{-1} \sum_j (x_j(t) - x_j(s))^2$  l'expression  $q(t, s) + [N^{-1} \sum_j (x_j(t) - x_j(s))^2 - q(t, s)]$ , et en allant jusqu'au premier ordre dans les fluctuations, l'action 2.47 devient gaussienne :

$$\begin{aligned}
S & = S_0 + \frac{1}{2} \int_0^\infty dt ds \sum_j i\tilde{x}_j(t) i\tilde{x}_j(s) 2f'(q(t, s)) \\
& + \int_0^\infty dt ds \sum_j i\tilde{x}_j(t) (x_j(t) - x_j(s)) 4f''(q(t, s)) r(t, s).
\end{aligned} \quad (2.50)$$

à des termes d'ordre  $1/\sqrt{N}$  près. Cette approximation devient donc exacte lorsque  $N \rightarrow \infty$ .

Il est utile de calculer les valeurs moyennes des observables énergie et courbure, que l'on obtient en faisant la moyenne sur le désordre, puis l'approximation de Hartree :

$$\begin{aligned}
N^{-1} \overline{V(x(t))} & = \int_0^t ds 2f'(q(t, s)) r(t, s), \\
& = \mathcal{E}(t)
\end{aligned} \quad (2.51)$$

$$\begin{aligned}
N^{-1} \sum_j \partial_{jj}^2 \overline{V(x(t))} & = \int_0^t ds 4f''(q(t, s)) r(t, s). \\
& = \mathcal{M}(t)
\end{aligned} \quad (2.52)$$

---

11. L'approximation de Hartree est un raisonnement autocohérent. L'hypothèse de l'indépendance des variables nécessaire au théorème de la limite centrale, sera vérifiée a-posteriori.

### 2.3.3 Interprétation physique

L'action  $S$ , équation 2.50, est la représentation fonctionnelle d'une équation stochastique, à laquelle obéit chaque coordonnée, indépendamment des autres<sup>12</sup>:

$$\dot{x}_j(t) = -\mu x_j(t) - \int_0^t ds \, 4f''(q(t,s)) r(t,s) (x_j(t) - x_j(s)) + \zeta_j(t) + Z_j(t). \quad (2.53)$$

$\zeta(t)$  est le bruit blanc gaussien du thermostat,  $Z(t)$  est un bruit gaussien corrélé, dont la fonction de corrélation correspond au terme en  $\tilde{x}^2$  de l'action 2.50.

$$\langle Z_j(t) \cdot Z_k(t') \rangle = -2f'(q(t,t')) \delta_{jk}. \quad (2.54)$$

Il existe des situations ( $\mu \neq 0$ ,  $F = 0$ ) où la fonction  $q(t,s)$  reste bornée, et le bruit  $Z(t)$  acquiert alors une composante permanente, indépendante du temps, gaussienne, de variance  $\lim_{t,t',t-t' \rightarrow \infty} \langle Z(t) \cdot Z(t') \rangle \neq 0$ . Cette contribution permanente de  $Z(t)$  est l'analogie dynamique du coefficient  $\sigma$  (équation 2.29) de la méthode variationnelle. De tels bruits avaient déjà été trouvés dans le contexte des verres de spin par H.SOMPOLINSKI et A.ZIPPELIUS [38], mais uniquement dans la phase basse température. L'existence de ce bruit montre que la valeur moyenne  $\langle \vec{x}(t) \rangle$  fluctue d'une réalisation à l'autre du désordre gaussien, mettent en défaut le caractère auto-moyennant du système modèle (voir discussion à la fin de cette section).

Outre le bruit corrélé, l'équation ci-dessus possède un terme de mémoire (celui avec l'intégrale). En anticipant légèrement sur la section suivante, on montre que si l'équilibre thermique a lieu, alors, (c'est une conséquence du théorème fluctuation dissipation):

$$4f''(q(t,s)) r(t,s) = -\frac{1}{T} \partial_s 2f'(q(t,s)).$$

et le terme intégral se réécrit, après une intégration par parties :

$$\frac{2}{T} \int_0^t ds \, 4f''(q(t,s)) r(t,s) (x(t) - x(s)) = \frac{2}{T} f'(q(t,0)) (x(t) - x(0)) + \int_0^t ds \, \frac{2}{T} f(q(t,s)) \dot{x}(s).$$

A l'inverse du cas précédent, la limite intéressante est celle, où, en l'absence de confinement,  $q(t,0)$  tend vers 0 assez vite pour que le terme de bord s'annule. L'équation de Langevin prend alors la forme d'une équation de Langevin généralisée, semblable à celles introduites dans la théorie de Mori-Zwanzig du mouvement brownien, (mis à part l'absence de terme d'inertie  $\ddot{x}(t)$ ),

$$0 = -\dot{x}(t) - \int_0^t ds \, M(t-s) \dot{x}(s) + \zeta(t) + Z(t). \quad (2.55)$$

tel que le corrélateur de  $Z$  soit égal au noyau de mémoire  $M$ , divisé par la température  $T$ . L'origine physique de cette similitude n'est pas le fait du hasard, mais provient d'un mécanisme commun, que l'on met en évidence, grâce à la méthode «de cavité».

---

12. Explicitée dans le cas d'un confinement  $\mu \neq 0$  et d'une force  $F = 0$ .

### 2.3.4 La méthode de cavité

Le principe de la méthode de cavité consiste à comparer le système modèle en dimension  $N$  au système modèle en dimension  $N + 1$ . Une version de cette méthode est exposée, en appendice de la référence [39]. Le but est d'exprimer les termes de bruits et de mémoire sous une forme explicite.

Après avoir tiré un potentiel gaussien suivant le corrélateur  $(N + 1)f(X/(N + 1))$ , on laisse évoluer la particule d'abord en gelant la coordonnée  $x_0$ , puis en libérant cette coordonnée  $x_0$ , tout en conservant la même histoire thermique. Les équations du mouvement sont :

$$\dot{\bar{x}}_j(t) = -\mu\bar{x}_j(t) - \partial_j V(0, \bar{x}_1(t), \bar{x}_2(t), \dots, \bar{x}_N(t)) + \zeta_j(t). \quad (2.56)$$

$$\begin{cases} \dot{x}_0(t) = -\mu x_0(t) - \partial_0 V(x_0(t), x_1(t), x_2(t), \dots, x_N(t)) + \zeta_0(t); \\ \dot{x}_j(t) = -\mu x_j(t) - \partial_j V(x_0(t), x_1(t), x_2(t), \dots, x_N(t)) + \zeta_j(t). \end{cases} \quad (2.57)$$

Les coordonnées  $\bar{x}_j(t)$  décrivent le mouvement, lorsque la variable  $x_0(t)$  est gelée à 0. Lorsque  $x_0(t)$  est libéré, elle prend des valeurs d'ordre 1, tandis que les autres coordonnées sont modifiées d'une quantité  $\Delta x_j(t) = \bar{x}_j(t) - x_j(t) \sim 1/\sqrt{N}$ . L'ajout d'une coordonnée 0 aux  $N$  existantes, peut être considéré comme une perturbation, et traité par la réponse linéaire. L'équation pour  $x_0$  se développe en :

$$\begin{aligned} \dot{x}_0(t) = & -\mu x_0(t) - \partial_0 V(0, \bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_N) x_0(t) \\ & - \sum_{j \neq 0} \partial_{0j} V(0, \bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_N) \Delta x_j(t) \\ & + \zeta_0(t) - \partial_0 V(0, \bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_N), \end{aligned} \quad (2.58)$$

et constitue l'analogie de l'équation 2.53.

$Z(t) = -\partial_0 V(0, \bar{x}_1, \dots, \bar{x}_N)$  est une force aléatoire, indépendante de  $x_0$  par sa construction même, et dont la corrélation est bien, à des termes d'ordre  $1/N$  près, égale à  $-2f'(q(t, s))$ .

Le terme  $\partial_0 V(\dots) x_0(t)$  est égal à  $\int ds [4f''(q(t, s)) r(t, s)] \cdot x_0(t)$ , et vient renforcer le terme de courbure<sup>13</sup>  $\mu$ .

Enfin, on peut montrer que le terme  $-\sum_{j \neq 0} \partial_{0j} V(\dots) \times \Delta x_j(t)$  est égal au terme de mémoire  $\int ds 4f''(q(t, s)) r(t, s) x_0(s)$ . En effet, les  $\Delta x_j(t)$  obéissent aux équations déterministes :

$$\begin{aligned} \Delta \dot{x}_j(t) = & -\mu \Delta x_j(t) - [\partial_j V(x_0, x_1, x_2, \dots, x_N) - \partial_j V(0, \bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_N)], \\ \simeq & -\mu \Delta x_j(t) - \sum_{k \neq 0} \partial_{jk} V(0, \bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_N) \Delta x_k(t) - \partial_{j0} V(\dots) x_0(t). \end{aligned} \quad (2.59)$$

---

13. Comme l'énergie  $V(\vec{x}(t))$  est extensive, le terme de courbure  $\partial_0 V(\vec{x}(t))$  est de l'ordre de l'unité, et non de l'ordre de  $N^{-1/2}$ , ainsi que le laisserait penser une rapide estimation de l'amplitude du désordre gaussien.

Les  $\Delta x_j$  obéissent à une équation différentielle linéaire, avec un second membre égal à  $-\partial_{j_0} V(\dots) \cdot x_0(t)$ . Autrement dit, le terme  $-\sum_{j \neq 0} \partial_{0j} V(\dots) \cdot \Delta x_j(t)$  se réexprime naturellement comme une convolution retardée de  $x_0(s)$ ;  $s < t$ .

Les termes de l'équation 2.53 reçoivent tous une interprétation simple. Les coordonnées sont couplées les une aux autres par des coefficients  $\partial_{jk} V$ . Toutes les coordonnées jouent un rôle identique, de sorte que le choix de  $x_0$  dans le raisonnement ci-dessus était complètement arbitraire. Chaque coordonnée perturbe les autres coordonnées, qui réagissent à leur tour avec retard (terme de mémoire). D'autre part, chaque coordonnée subit de la part des autres un bruit aléatoire. A l'équilibre thermodynamique, la corrélation du bruit aléatoire, est reliée au terme de mémoire, en vertu du théorème fluctuation-dissipation.

Les ingrédients essentiels de la théorie du mouvement brownien sont présents, ce qui rend moins surprenante la grande similitude avec des approches destinées à décrire les liquides de particules en interaction, comme les théories de couplage de mode.

### 2.3.5 Le système modèle est-il auto-moyennant ?

Un système désordonné est dit auto-moyennant lorsque ses propriétés physiques (énergie libre, fonctions de corrélation) ne dépendent pas de la réalisation du désordre gelé.

Cette propriété n'est vraie qu'asymptotiquement, à la limite thermodynamique, et concerne par exemple le modèle de Sherrington et Kirkpatrick [40]. La moyenne sur le désordre, lorsqu'on étudie un système auto-moyennant, est légitime car les quantités calculées après moyenne sont égales à ces mêmes quantités obtenues avant moyenne (sauf pour des réalisations exceptionnelles du désordre).

Le véritable automoyennage est le privilège des systèmes «totalement connectés», où chaque degré de liberté est couplé à tous les autres. A ce titre, le système modèle peut prétendre à être un système auto-moyennant. Comme il est très difficile de conclure rigoureusement quant à ce sujet, je ne donne ici que quelques éléments de réponse.

Lorsque le confinement  $\mu$  est présent, l'origine du mouvement de diffusion dépend de chaque tirage  $V(x)$  du potentiel aléatoire, ce qui met l'automoyennage en défaut.

En l'absence de confinement, la situation semble plus simple. En vertu ce qui est mentionné à la section 2.2, l'énergie d'un point  $\vec{x}$  choisi au hasard est d'ordre  $\Upsilon\sqrt{N}$ , alors que les énergies significatives dans cette approche de champ moyen sont d'ordre  $N$ . Autrement dit, un point pris au hasard possède une énergie intensive  $\sim 0$ , ce qui rend presque tous les points équivalents vis à vis du potentiel aléatoire, et par conséquent le mouvement de diffusion doit devenir indépendant de la position initiale. On peut alors espérer que des quantités comme  $N^{-1} \sum_j \langle x_j(t)x_j(s) \rangle = c(t, s)$  deviennent indépendantes de la réalisation du potentiel, car résultant de la diffusion sur un très grand nombre de directions orthogonales.

Il ne semble pas y avoir d'objection de principe à ce que la diffusion dans un potentiel aléatoire gaussien, en l'absence de confinement, devienne auto-moyennante dans la limite  $N \rightarrow \infty$ .

## 2.4 Les équations de champ moyen à vitesse nulle

Pour pouvoir exploiter l'action  $S$ , équation 2.50, il faut d'abord déterminer les fonctions  $r(t, s)$  et  $q(t, s)$ . Celles-ci sont définies par l'équation d'autocohérence :

$$\begin{aligned} r(t, s) &= \int \mathcal{D}[x] \mathcal{D}[\tilde{x}] N^{-1} \sum_j (i\tilde{x}_j(s)x_j(t)) \exp(-\bar{S}), \\ q(t, s) &= \int \mathcal{D}[x] \mathcal{D}[\tilde{x}] N^{-1} \sum_j (x_j(s) - x_j(t))^2 \exp(-\bar{S}), \\ &= b(t, s). \end{aligned}$$

En pratique, il faut écrire des équations du mouvement, ou équations de Dyson, pour ces fonctions de corrélations à deux points. En suivant la méthode classique exposée en référence [20], on obtient les équations suivantes, valables pour une force nulle et un confinement  $\mu \neq 0$  [41, 42] :

$$\begin{aligned} \partial_t r(t, t') &= \delta(t - t') - \mu r(t, t') \\ &\quad - \int_0^t ds 4f''(b(t, s)) r(t, s) [r(t, t') - r(s, t')]; \end{aligned} \quad (2.60)$$

$$\begin{aligned} \partial_t c(t, t') &= 2T r(t', t) - \mu c(t, t') - \int_0^{t'} ds 2f'(b(t, s)) r(t', s) \\ &\quad - \int_0^t ds 4f''(b(t, s)) r(t, s) [c(t, t') - c(s, t')]; \end{aligned} \quad (2.61)$$

$$\begin{aligned} \partial_t b(t, t') &= -\mu [c(t, t) - c(t', t') + b(t, t')] - \int_0^t ds 4f'(b(t, s)) [r(t, s) - r(t', s)] \\ &\quad + 2T - \int_0^t ds 4f''(b(t, s)) r(t, s) [b(t, s) + b(t, t') - b(s, t')]. \end{aligned} \quad (2.62)$$

où ont été définis :

$$\begin{aligned} c(t, s) &= N^{-1} \sum_j \langle x_j(t) \cdot x_j(s) \rangle \\ b(t, s) &= c(t, t) + c(s, s) - 2c(t, s) \end{aligned} \quad (2.63)$$

La distinction entre les fonctions  $q$  et  $b$ , inutile dans ce cas précis, se révélera indispensable à vitesse non nulle. Ces équations doivent être intégrées avec les conditions initiales suivantes :

$$\begin{aligned} r(t, t') &= 0 \text{ si } t \leq t', \\ b(t, t) &= 0, \end{aligned}$$

et  $c(t, t)$  solution de l'équation différentielle :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}c(t, t) &= 2T - 2\mu c(t, t) - \int_0^t ds \, 4f'(b(t, s)) r(t, s) \\ &\quad - \int_0^t ds \, 4f''(b(t, s)) r(t, s) [c(t, t) - c(s, s) + b(t, s)]. \end{aligned} \quad (2.64)$$

### 2.4.1 La solution de Kinzelbach et Horner

H.KINZELBACH et H.HÖRNER ont, les premiers, proposé une solution de ces équations de champ moyen, en supposant que le système atteint un régime stationnaire où toutes les fonctions de corrélation à un temps sont constantes et les fonctions de corrélation à deux temps, ne dépendent que de la différence de ces temps [20, 21]. Techniquement, cela revient à faire les changements de fonctions<sup>14</sup>  $b(t, t') \mapsto B(t - t')$ ,  $c(t, t') \mapsto C(t - t')$  et  $r(t, t') \mapsto R(t - t')$ . Les équations 2.60, 2.62, 2.61 deviennent (pour  $t \geq 0$ ) :

$$\frac{d}{dt}R(t) = \delta(t - t') - mR(t) + \int_0^t ds \, 4f''(B(t - s)) R(t - s) R(s) \quad (2.65)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}B(t) &= 2T - mB(t) + \int_0^t ds \, 4f''(B(t - s)) R(t - s) B(s) \\ &\quad + 2I(t) - 2I(0) \end{aligned} \quad (2.66)$$

$$\frac{d}{dt}C(t) = -mC(t) + \int_0^t ds \, 4f''(B(t - s)) R(t - s) C(s) - J(t) \quad (2.67)$$

$$m = \mu + \int_0^\infty ds \, 4f''(B(s)) R(s) \quad (2.68)$$

$$I(t) = \int_0^\infty ds \, [2f'(B(t + s)) R(s) + 2f''(B(t + s)) R(t + s) B(s)] \quad (2.69)$$

$$J(t) = \int_0^\infty ds \, [2f'(B(t + s)) R(s) - 4f''(B(t + s)) R(t + s) C(s)] \quad (2.70)$$

N.B : le  $m$  de l'équation 2.68 ne doit pas être confondu avec le paramètre  $m$  de la théorie des répliques de la section 2.2. En apparence plus simples, les équations sont devenues non causales, c'est-à-dire que l'intégration, à l'instant  $t$  des fonctions  $R$  et  $B$  nécessitent de connaître ces fonctions à tous les instants ultérieurs. Heureusement, ce problème en apparence insoluble peut être contourné car, à l'équilibre thermodynamique, le théorème fluctuation-dissipation fournit une relation supplémentaire entre les fonctions de réponse et de corrélation :

$$\Theta(t) \dot{B}(t) = 2T R(t) \quad (2.71)$$

$$\Theta(t) \dot{C}(t) = -T R(t) \quad (2.72)$$

---

14. Rappelons ici les définitions respectives de  $B(t) = N^{-1} \langle (\vec{x}(t + t_0) - \vec{x}(t_0))^2 \rangle$ ,  $C(t) = \langle \vec{x}(t + t_0) \cdot \vec{x}(t_0) \rangle$  et  $R(t) = N^{-1} \langle \vec{x}(t + t_0) i\vec{x}(t_0) \rangle$ . Le temps  $t_0$ , arbitraire et grand devant 1 est supposé ne jouer aucun rôle.

$\Theta$  désigne la fonction de Heaviside. On appelle situation d'équilibre le domaine des paramètres  $(T, \mu)$ , pour lesquels les équations 2.65, 2.66, 2.71 peuvent être simultanément satisfaites.

On déduit de l'équation 2.65 que  $\int_0^\infty ds R(s) = 1/\mu$ , puis grâce à la relation FD (équations 2.71, 2.72), on obtient les relations suivantes :

$$B(\infty) = \frac{2T}{\mu}; \quad (2.73)$$

$$I(t) = \frac{2}{\mu} f' \left( \frac{2T}{\mu} \right) (= \text{Constante}); \quad (2.74)$$

$$C(\infty) = -\frac{2}{\mu^2} f' \left( \frac{2T}{\mu} \right); \quad (2.75)$$

$$C(0) = \frac{T}{\mu} + C(\infty); \quad (2.76)$$

$$m = \mu + \frac{2}{T} \left[ f' \left( \frac{2T}{\mu} \right) - f'(0) \right]. \quad (2.77)$$

En présence de confinement, la fonction de corrélation  $C(t)$  tend vers une valeur finie. C'est la manifestation de la composante permanente du bruit  $Z(t)$  (équation 2.55), dont la variance est bien égale au paramètre  $\sigma$  de la méthode variationnelle (équation 2.29). Ce bruit permanent ne disparaît que si  $\lim_{t \rightarrow \infty} J(t) \rightarrow 0$  (équation 2.70).

Une fois la relation FD admise, les équations de Dyson redeviennent causales :

$$\frac{d}{dt} R(t) = \delta(t) - mR(t) + \int_0^t ds 4f''(B(t-s)) R(t-s) R(s); \quad (2.78)$$

$$\frac{d}{dt} B(t) = 2T - mB(t) + \int_0^\infty ds 4f''(B(t-s)) R(t-s) B(s). \quad (2.79)$$

et les paramètres  $m$  et  $T$  suffisent à déterminer entièrement les solutions. Le passage des variables  $(\mu, T)$  aux variables  $(m, T)$  n'est pas univoque à basse température ou fort désordre (équation 2.77). En dessous d'une température critique<sup>15</sup>  $T^*$ , la relation  $m(\mu)$  cesse d'être monotone. Suivons la famille de courbes  $B_m(t)$ , indexées par la valeur de  $m$ , à partir d'une valeur de  $m$  élevée (fort confinement). Arrivée au point C de la courbe  $m(\mu)$  (figure 2.5), la valeur limite  $B_m(\infty)$  saute discontinûment de  $2T/\mu_C$  à  $2T/\mu_A$  (figure 2.6). A chaque valeur de  $m$  comprise entre le point A et le point B correspondent a priori trois valeurs de  $\mu$ . Chacune des ces trois valeurs  $\mu_1, \mu_2, \mu_3$  aboutit à une valeur unique  $B_m(\infty)$ , à savoir  $2T/\mu_3$ . Les deux premières valeurs  $\mu_1, \mu_2$  conduisent à une contradiction avec le théorème fluctuation-dissipation. Toutes les valeurs de  $\mu$  comprises entre A et C sont donc incompatibles avec une situation d'équilibre thermodynamique. Le système modèle est alors dans un état vitreux et

15. Pour le corrélateur exponentiel de l'équation 2.20, on trouve  $T^* = 2\Upsilon/\epsilon$ ;  $\mu^* = T^*/\xi^2$ , avec  $\epsilon = 2.718182 \dots$ .

manifeste une dynamique hors équilibre, avec, comme l'ont prouvé M.MÉZARD et S.FRANZ, du vieillissement [41, 39]. L.CUGLIANDOLO et P.LE DOUSSAL ont proposé ensuite une solution analytique très détaillée, pour décrire ce régime [42].

Le diagramme de phase du système modèle est présenté en figure 2.7. Ce diagramme présente une réentrance de la phase haute température, à température fixée, lorsque le confinement tend vers 0. La ligne  $T_d(\mu)$ , séparant la phase haute température de la phase vitreuse, s'appelle la température de transition dynamique. La température  $T_d(\mu = 0)$  est non nulle, contrairement à la ligne de transition de la méthode variationnelle. Elle est déterminée par la condition  $\{m(\mu_C) = m(0)\}$ .

Les courbes  $B_m(t)$  autour de la valeur  $m = m_c$ , c'est-à-dire au voisinage des points A et C, ont un comportement de relaxation lente. Lorsque les paramètres de contrôle tendent vers le point C,  $B_m$  tend vers une valeur plateau  $\bar{q}$ , donnée par la solution de :

$$\bar{q}^2 f''(\bar{q}) = T^2. \quad (2.80)$$

$B_m(t)$  approche cette valeur plateau algébriquement comme :

$$B(t) \simeq \bar{q} + \hat{B} \left( \frac{t}{\theta_1} \right) \quad (2.81)$$

Le temps caractéristique  $\theta_1$  diverge comme  $(m - m_c)^{-1/2|\nu|} \sim (\mu - \mu_C)^{-1/|\nu|}$ , où l'exposant  $\nu$  est la solution négative de l'équation transcendante :

$$\frac{\Gamma(1 + \nu)^2}{\Gamma(1 + 2\nu)} = \frac{\bar{q} f'''(\bar{q})}{2 f''(\bar{q})}. \quad (2.82)$$

La fonction maîtresse  $\hat{B}(u)$  est équivalente à  $-\theta_1^{-1} u^{-\nu}$  lorsque l'argument  $u$  est petit devant 1, tandis qu'elle relaxe plus vite qu'algébriquement vers sa valeur limite  $2T/\mu - \bar{q}$  lorsque  $u \gg 1$ . Ce type de relaxation critique appartient à une transition «de type A», dans la classification de GÖTZE [23].

Lorsque le point représentatif du système tend vers le point A de la figure 2.5 (page 55) par valeurs inférieures,  $B_m(t)$  passe beaucoup de temps au voisinage de la valeur de plateau  $\bar{q}$ , puis la quitte pour rejoindre sa valeur limite  $2T/\mu$ . Le comportement de  $B_m$  au voisinage de la valeur plateau  $\bar{q}$  se met sous la forme d'échelle :

$$B(t) \simeq \bar{q} + \hat{B} \left( \frac{t}{\theta_1} \right). \quad (2.83)$$

Le temps caractéristique  $\theta_1$  diverge comme  $(m - m_c)^{-1/2|\nu|} \sim (\mu - \mu_A)^{-1/2|\nu|}$ . Il est cette fois possible de définir  $\theta_1$  sans ambiguïté par l'équation  $B_m(\theta_1) = \bar{q}$ . La fonction maîtresse  $\hat{B}(u)$  se comporte comme :

$$\hat{B}(u) \simeq -\theta_1^{-1} u^{-|\nu|}; \text{ pour } u \ll 1, \quad (2.84)$$

$$\hat{B}(u) \simeq \theta_1^{-1} u^{|\nu|}; \text{ pour } u \gg 1. \quad (2.85)$$

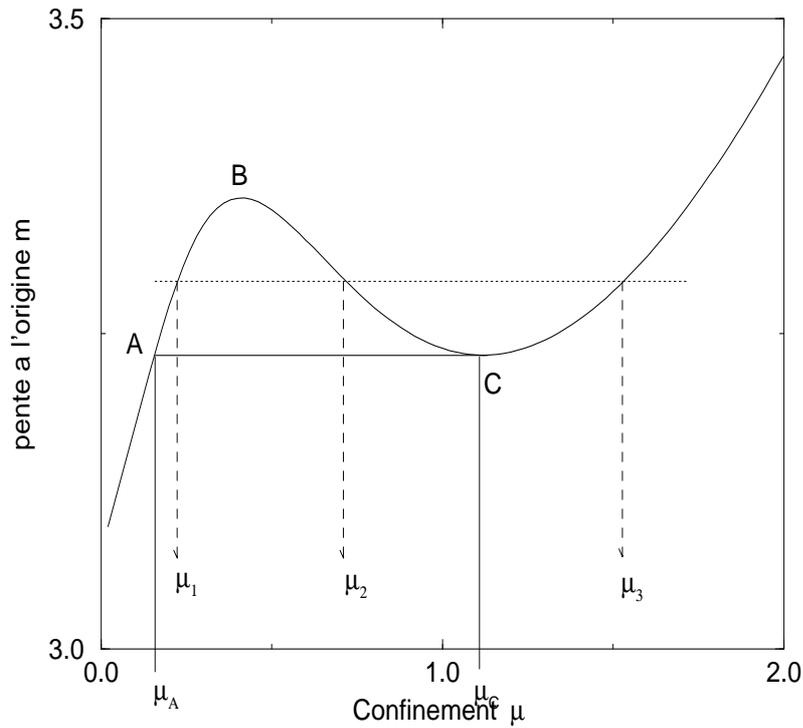


FIG. 2.5 – Cette courbe montre la correspondance entre le confinement initial  $\mu$  en abscisse, et la pente à l'origine  $m$  de la fonction de réponse en ordonnée. Dans la phase haute température, la relaxation du système modèle est entièrement contrôlée par ce paramètre. En suivant la solution depuis les forts confinements,  $m$  décroît jusqu'au point C. Les points d'abscisse comprises entre  $\mu_C$  et  $\mu_A$  ne peuvent donner lieu à une relaxation compatible avec la relation fluctuation-dissipation. La branche des solutions d'équilibre repart du point A. La courbe présentée ici donne lieu à une réentrance (voir les points A et C sur le diagramme de phase figure 2.7). En d'autres termes, la solution d'équilibre saute du point C au point A. Référence de la courbe : corrélateur exponentiel,  $\Upsilon = 1, \xi = 1, T = 0.65$ .

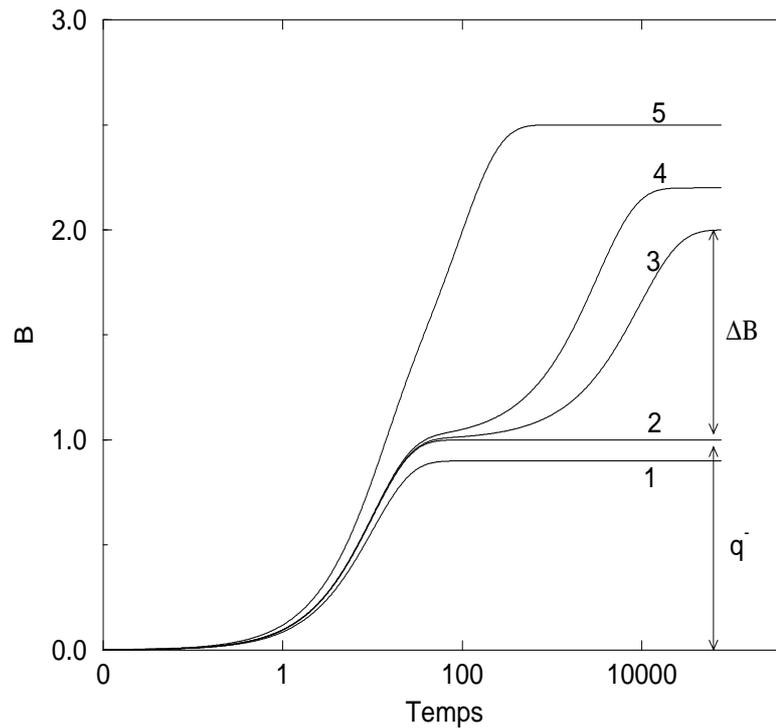


FIG. 2.6 – Cette figure illustre le comportement de la fonction de corrélation  $B(t)$ , lorsque le paramètre de contrôle se trouve au voisinage de  $m_c$  (équations 2.66, 2.77). Les courbes (1), (2), (3), (4), (5) correspondent à des valeurs décroissantes du paramètre  $m$ . (2) correspond exactement à  $m = m_c$ , et tend vers la valeur «plateau»  $\bar{q}$ . En diminuant  $m$  de façon infinitésimale, on transite vers une courbe ayant l'allure de (3). La discontinuité  $\Delta B$  est finie. Néanmoins, pour tout temps  $t$  fini, la valeur  $B(t)$  varie continûment avec  $m$ . On a convergence simple de  $B_m(t)$  vers  $B_{m_c}(t)$  lorsque  $m \rightarrow m_c$  par valeurs inférieures. *NOTA BENE*: Les courbes présentées ici sont ad hoc, et ne résultent en aucun cas d'une intégration numériques des équations de champ moyen.

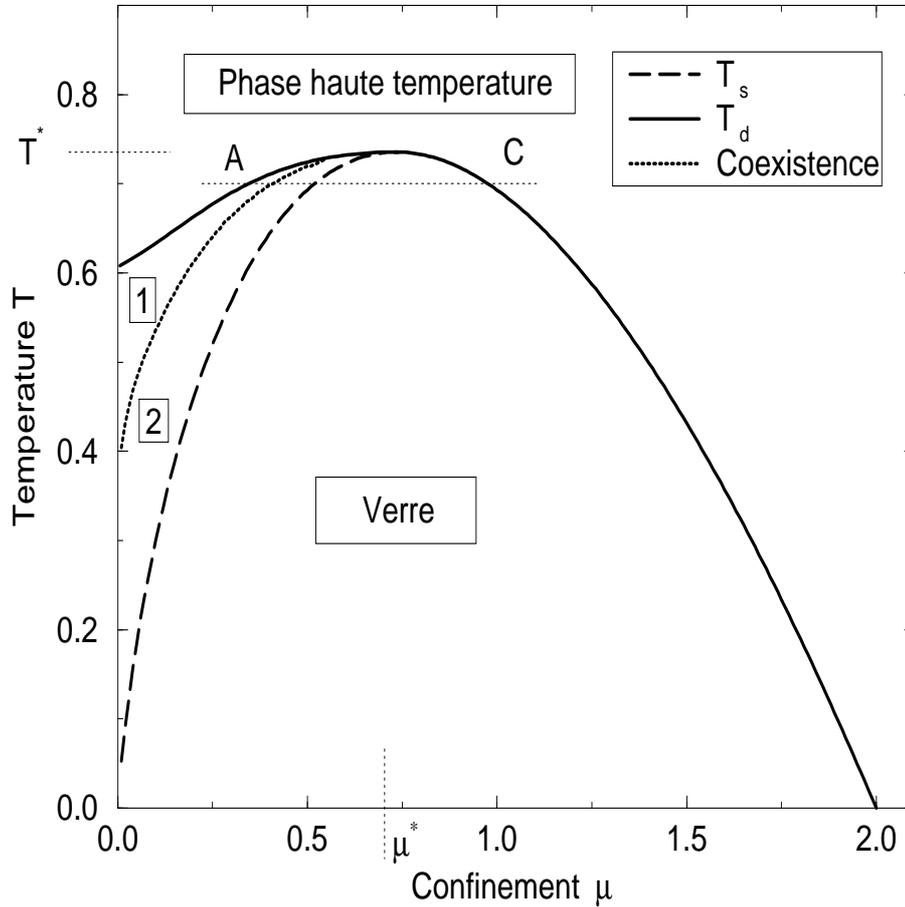


FIG. 2.7 – Le diagramme de stabilité du système modèle, dans le plan confinement, température. La ligne  $T_d(\mu)$  de température dynamique sépare la phase ergodique, où la relation FD est vraie, de la phase basse température où la solution présente du vieillissement. La ligne  $T_s$  correspond à la perte de stabilité de la solution «symétrique des répliques», équation 2.31. La ligne de coexistence est l'ensemble des points où la solution à symétrie brisée est solution des équations de stationnarité de l'énergie libre, pour un paramètre de brisure  $m = 1$ , (équation de Engel 2.32). L'énergie libre des solutions symétrique et non symétrique est alors égale. La ligne de coexistence tend vers l'origine du graphe  $\mu = 0, T = 0$ . D'un point de vue thermodynamique, la solution à symétrie brisée devient favorable à l'intérieur du domaine marqué 2.

Ce premier régime d'échelle est suivi par un second, qui décrit comment la fonction  $B$  quitte le plateau pour aller vers sa valeur asymptotique  $B(\infty)$ :

$$B(t) \simeq \tilde{B}\left(\frac{t}{\theta_2}\right) \quad (2.86)$$

Les exposants  $\nu$  et  $\nu'$  sont respectivement les solutions négatives et positives de l'équation 2.82.

Le raccordement entre les deux régimes d'échelles permet de déterminer le second temps caractéristique  $\theta_2 \sim \theta_1^{(|\nu|+\nu')/\nu'}$ , ou encore  $\theta_2 \sim (\mu - \mu_A)^{(1/2|\nu|+1/2\nu')}$ . Ce type de comportement est appelé transition «de type B» dans la référence [23].

La compréhension de la phase verre, dans ce formalisme où les équations ne dépendent que d'un seul temps, est problématique. Il faut invoquer une «anomalie» dans la fonction de réponse, qui vient renforcer la pente à l'origine  $m$  de l'équation 2.65, de sorte la limite de la fonction  $B(t)$  pour tout temps long mais fini soit égal à  $\bar{q}$  (propriété de marginalité). Tout se passe comme si la fonction de réponse contribuait de façon significative entre l'instant « $t$  très grand» et  $t = \infty$ . Pour comprendre ces anomalies, il faut invoquer des échelles de temps divergentes, dont la définition reste très arbitraire<sup>16</sup>.

La découverte des solutions de vieillissement fournit aujourd'hui une interprétation très élégante de ces anomalies aux temps longs.

## 2.4.2 La solution de vieillissement

Une solution de vieillissement a été décrite pour la première fois pour le verre  $p$ -spin sphérique [27]. La solution de vieillissement du système modèle est exposée en détail dans les références [41, 39, 42].

Les auteurs considèrent les équations à deux temps (2.60, 2.62, 2.61), et supposent que la solution de ces équations comporte, outre un régime de quasi équilibre au temps courts, un ou plusieurs régime de relaxation lente aux temps longs. Ils prennent ainsi le contre-pied de l'étude précédente, en définissant la phase de verre comme étant le domaine de paramètre  $\mu, T$  pour lesquels un régime de relaxation lente, non trivial, peut exister aux temps longs. La ligne de transition  $T_d(\mu)$  ainsi obtenue coïncide avec la ligne calculée dans la section précédente.

Dans la phase haute température, les fonctions solutions  $r(t, t')$ ,  $b(t, t')$ ,  $c(t, t')$  tendent, après un régime transitoire, vers des fonctions  $R(\tau), B(\tau), C(\tau)$ ,  $\tau = t - t'$ , dont les comportements sont en tout point semblables à ceux décrits ci-dessus.

Dans la phase basse température, vitreuse, les solutions présentent au temps courts un régime de quasi équilibre, avec des fonctions ne dépendant que de la différence des temps  $\tau$ . Ce régime s'interrompt lorsque  $\tau$  devient du même ordre de grandeur que  $t$  et  $t'$  et cède la place à un régime de vieillissement, où les fonctions dépendent

---

16. Avec, par exemple la nécessité de régulariser ces échelles de temps divergentes, soit en gardant le système de taille  $N$  finie [38], soit en effectuant un lent recuit du désordre [43, 44, 45]

explicitement du temps  $t'$ . Le régime temps courts et le régime de vieillissement sont couplés, de sorte que ce dernier fournit un mécanisme naturel pour la dite «anomalie» de la fonction de réponse.

Pour comprendre ce régime de vieillissement, les auteurs introduisent une fonction  $X$ , généralisant la relation fluctuation-dissipation à une situation hors d'équilibre, et mesurant par là-même l'écart par rapport à une situation d'équilibre :

$$X(t, t') \partial_t b(t, t') = r(t, t'). \quad (2.87)$$

La situation d'équilibre se réduit à  $X \equiv -1/2T$ , aux temps courts. Pour une première approche analytique du régime de vieillissement, il est légitime de négliger les dérivées par rapport aux temps des équations définissant  $r, b, c$ . En effet, le régime «temps longs» ne se développe vraiment que lorsque  $t, t'$  tendent vers l'infini, et les fonctions évoluent alors soit algébriquement, soit logarithmiquement. Cela peut être considéré comme l'ordre 0 d'un développement asymptotique en puissances de  $1/t, 1/t'$ .

L'hypothèse principale que font les auteurs, est de supposer que dans le régime de vieillissement, la bonne paramétrisation n'est pas donnée par les temps  $t, t'$ , mais par les propres fonctions de corrélation du système, comme par exemple  $b(t, t')$  [46]. Ils introduisent donc une fonction  $\phi$ , qui pour tout triplet  $t < t' < t''$  détermine :

$$b(t, t'') = \phi(b(t, t'), b(t', t'')). \quad (2.88)$$

Moyennant cela,  $X(t, t')$  devient  $X[b(t, t')]$ , et les équations décrivant le régime de vieillissement se transforment en un système d'équations pour  $\phi(b, b')$  et  $X(b)$ .

Finalement, les auteurs ont montré que, lorsque le potentiel était corrélé à courte distance (équation 2.18), ce nouveau système d'équations admettait une solution telle que  $X$  soit indépendant de la fonction de corrélation  $b$ . Ce régime est qualifié de régime de «quasi-fluctuation dissipation». Le coefficient  $X$  ainsi trouvé est plus petit en valeur absolue que le coefficient  $|X_{eq}| = 1/2T$  de la situation d'équilibre, et donne l'illusion que, au cours du régime temps long, le système est plus chaud que la température du thermostat  $T$ .

Enfin, si le corrélateur est exponentiel, en l'absence de confinement, la fonction  $\phi(b, b')$  est connue exactement et vaut  $b + b' - \bar{q}$ .

La relation entre la fonction de corrélation  $b$  et les variables d'origine  $t, t'$  reste inconnue. A partir d'une solution  $b(t, t')$  du régime de vieillissement, on peut construire une infinité de solutions différentes, toutes aussi correctes. Il suffit de reparamétriser la variable temps grâce à une fonction  $h(t)$ , monotone croissante, arbitraire.

La méthode décrite ici ne donne donc accès à la fonctions de corrélation  $b(h(t), h(t'))$  –toutes les autres quantités intéressantes en découlent–, qu'à une fonction inconnue  $h$  près. Aller plus loin nécessiterait de réintroduire les dérivées par rapport au temps dans les équations pour  $r, b, c$ .

Pour savoir dans quel régime le système modèle se trouve, il faut comparer la fonction  $b(t, t')$  à la valeur de plateau  $\bar{q}$ , calculée de la même façon que précédemment

(équation 2.80). Si  $b < \bar{q}$ , il s'agit du régime temps courts de quasi-équilibre, tandis que si  $b > \bar{q}$ , le système se trouve dans son régime de temps longs. La fonction  $b$  atteint, puis quitte sa valeur de plateau comme :

$$b(t, t') \simeq \bar{q} - b_1 \cdot (t - t')^{-|\nu|}, \quad (2.89)$$

$$b(t, t') \simeq \bar{q} + b_2 \cdot \left( \frac{h(t)}{h(t')} - 1 \right)^{\nu'}, \quad (2.90)$$

où  $\nu$  est la solution négative de l'équation 2.82, et  $\nu'$  la solution positive de<sup>17</sup> :

$$\frac{\Gamma(1+x)^2}{\Gamma(1+2x)} = \frac{\bar{q}}{4XT} \frac{f'''(\bar{q})}{f''(\bar{q})}. \quad (2.91)$$

Le début du régime de vieillissement fait intervenir le rapport  $h(t)/h(t')$  qui se développe lorsque  $(t - t')/t' \ll 1$  en :

$$\frac{h(t)}{h(t')} \simeq \frac{h'(t')}{h(t')} \cdot (t - t').$$

Le départ de la valeur plateau se fait alors comme :

$$b(t, t') \simeq \bar{q} + b_2 \cdot [(t - t')/t_b(t')]^{\nu'}, \quad (2.92)$$

où a été introduite l'échelle de temps  $t_b = h(t)/h'(t')$ . Cette relaxation rappelle celle qui se produit dans la phase haute température, (équations 2.85, 2.86),  $t_b$  jouant le rôle de  $\theta_2$ . L'échelle de temps effective  $t_b$  dépend explicitement du temps d'attente, et le régime temps longs  $b > \bar{q}$  est bien un régime de vieillissement.

## 2.5 La solution de Horner à vitesse finie

Je présente d'abord les équations à deux temps pour un déplacement  $u(t)$  quelconque. Ces équations coïncident avec celles obtenues par HORNER, en faisant l'hypothèse d'un déplacement à vitesse constante. Sa solution est présentée brièvement, avec quelques simplifications, en insistant tout particulièrement sur les échelles de temps caractéristiques, qui ont de nombreux points communs avec celles de la section 2.4.1.

### 2.5.1 Les équations du mouvement avec force extérieure

Il y a deux manières de mettre en mouvement la particule. La première se résume à imposer une force  $\vec{\mathcal{F}}$ , en l'absence de confinement ( $\mu = 0$ ). On mesure ensuite le déplacement moyen  $\langle x(\vec{t}) \rangle$  en espérant que celui-ci finira par croître linéairement avec

---

17. L'équation 2.91 nécessite de connaître la valeur du paramètre  $X$ . Celui-ci est solution, conjointement avec un autre paramètre  $b_0$ , du système d'équation (6.1),(6.2) de la référence [42]. Attention toutefois à la convention de signe :  $f' \leftrightarrow -\mathcal{V}'$ . A température  $T \rightarrow 0$ ,  $X$  vaut  $\sqrt{f'''(0)/2f'(0)}$ .

le temps de façon à donner lieu à une vitesse finie. C'est la situation décrite dans cette section.

La seconde consiste à laisser un potentiel quadratique non nul, mais dont l'origine se déplace à vitesse finie  $\vec{v}$ , soit  $\mu \cdot (\vec{x} - \vec{v}t)^2/2$ . On est ainsi assuré que le déplacement de la particule se fait à vitesse finie. La force est déterminée par l'allongement moyen :

$$\vec{\mathcal{F}} = -\mu \langle \vec{x}(t) \rangle \quad (2.93)$$

Cette situation sera abordée au chapitre suivant.

Le système modèle est étudié dans l'approximation de Hartree. Pour pouvoir prendre la limite  $N \rightarrow \infty$ , il est nécessaire que la norme euclidienne de la force appliquée soit d'ordre  $\sqrt{N}$ . Cela assure que, quelle que soit la coordonnée  $j$ , la projection du gradient du potentiel désordonné, du bruit thermique et de la force extérieure, respectivement  $\partial_j V$ ,  $\zeta_j$ ,  $\mathcal{F}_j$ , soient d'ordre 1. Il s'ensuit que la norme euclidienne du déplacement  $\langle \vec{x}(t) \rangle$  est aussi d'ordre  $\sqrt{N}$ . On pose :

$$\|\vec{\mathcal{F}}\| = \sqrt{N}F \quad (2.94)$$

$$\|\langle \vec{x}(t) \rangle\| = \sqrt{N}u(t) \quad (2.95)$$

Il est commode de choisir l'un des vecteurs de base du repère de coordonnées dirigé suivant la force :

$$\vec{\mathcal{F}} = \sqrt{N} F \vec{e}_1$$

La coordonnée  $x_1$  va jouer un rôle particulier, et se décompose en :

$$x_1 = \sqrt{N}u(t) + \bar{x}_1(t) \quad (2.96)$$

$\bar{x}_1$  décrit des fluctuations longitudinales d'ordre 1 autour de la valeur moyenne de  $x_1$ . On définit encore les fonctions :

$$q(t, t') = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle (x_i(t) - x_i(t'))^2 \rangle \quad (2.97)$$

$$b(t, t') = \frac{1}{N} \left[ \langle (\bar{x}_1(t) - \bar{x}_1(t'))^2 \rangle + \sum_{i=2}^N \langle (x_i(t) - x_i(t'))^2 \rangle \right] \quad (2.98)$$

$$q(t, t') = b(t, t') + (u(t) - u(t'))^2 \quad (2.99)$$

L'action MSR gaussienne devient :

$$\bar{S} = \int_0^\infty dt T \sum_{j=1}^N \tilde{x}_j^2(t) + \int_0^\infty dt T \tilde{x}_1 \cdot [\dot{\tilde{x}}_1 + \sqrt{N}\dot{u} - \sqrt{N}F]$$

$$\begin{aligned}
& + \int_0^\infty dt \sum_{j=2}^N \{T \tilde{x}_j(t) \cdot \dot{x}_j(t)\} + \frac{1}{2} \int_0^\infty dt ds 2f'(q(t,s)) \sum_{j=1}^N \{i\tilde{x}_j(t) i\tilde{x}_j(s)\} \\
& + \int_0^\infty dt ds 4f''(q(t,s)) r(t,s) i\tilde{x}_1(t) \cdot [\bar{x}_1(t) - \bar{x}_1(s) + \sqrt{N} \cdot (u(t) - u(s))] \\
& + \int_0^\infty dt ds 4f''(q(t,s)) r(t,s) \sum_{j=2}^N i\tilde{x}_j(t) \cdot [x_j(t) - x_j(s)]. \tag{2.100}
\end{aligned}$$

Les équations de Dyson deviennent :

$$\partial_t r(t, t') = \delta(t - t') - \int_0^t ds 4f''(q(t,s)) r(t,s) (r(t, t') - r(s, t')); \tag{2.101}$$

$$\begin{aligned}
\partial_t c(t, t') &= 2T r(t', t) - \int_0^{t'} ds 2f'(q(t,s)) r(t', s) \\
& - \int_0^t ds 4f''(q(t,s)) r(t,s) (c(t, t') - c(s, t')). \tag{2.102}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\partial_t b(t, t') &= - \int_0^t ds 4f'(q(t,s)) (r(t,s) - r(t', s)) + 2T \\
& - \int_0^t ds 4f''(q(t,s)) r(t,s) (b(t,s) + b(t, t') - b(s, t')), \tag{2.103}
\end{aligned}$$

Ces équations sont essentiellement les mêmes que (2.60, 2.61, 2.62), page 51 . Le potentiel de confinement a disparu et, surtout, c'est maintenant la fonction  $q(t, s)$  qui apparaît dans le corrélateur  $f$ . La dernière équation manquante détermine le déplacement  $u(t)$  :

$$\frac{d}{dt} u(t) = F - \int_0^t ds 4f''(q(t,s)) r(t,s) \cdot [u(t) - u(s)]. \tag{2.104}$$

### 2.5.2 Le régime stationnaire

H.HORNER a cherché un régime stationnaire, dans lequel le déplacement  $u(t)$  était égal à  $vt$ , et où les fonctions de corrélations ne dépendaient que de la différence des temps [47]. Les équations pour les fonctions  $R(t)$ ,  $B(t)$  s'écrivent :

$$\frac{d}{dt} R(t) = \delta(t) - mR(t) + \int_0^t ds 4f''(Q(t-s)) R(t-s) R(s); \tag{2.105}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt} B(t) &= 2T - mB(t) + \int_0^t ds 4f''(Q(t-s)) R(t-s) B(s) \\
& + 2I(0) - 2I(t); \tag{2.106}
\end{aligned}$$

$$m = \mu + \int_0^\infty ds 4f''(B(s)) R(s); \tag{2.107}$$

$$I(t) = \int_0^\infty ds [2f'(B(t+s)) R(s) + 2f''(B(t+s)) R(t+s) B(s)]; \tag{2.108}$$

$$Q(t) = B(t) + v^2 t^2.$$

auxquelles s'ajoute l'équation pour la caractéristique force-vitesse, déduite de l'équation 2.104 :

$$v = F - v \int_0^\infty ds s 4f''(Q(s)) R(s). \quad (2.109)$$

Les équations paraissent aussi simples que celles à vitesse nulle, mais il n'en est rien. En l'absence de théorème fluctuation-dissipation, à vitesse finie, il n'est plus possible de calculer exactement les quantités  $m$ , et  $I(t)$  qui dépendent de tous les instants compris entre 0 et  $\infty$ . La recherche des solutions des équations 2.105, 2.106 doit se faire au sein d'une procédure auto-cohérente, où à chaque cycle est introduite la solution obtenue par intégration au cycle précédent. C'est un tel défi numérique qu'a relevé Horner en intégrant ces équations jusqu'à des temps de l'ordre de  $10^{36}$ !

Une vitesse, même très petite, a pour effet de couper le terme de mémoire  $f''(B(t) + v^2t^2) R(t)$  lorsque le temps  $t$  devient très grand. Cet effet est très explicite dans le cas du corrélateur exponentiel, où  $\exp[-(B(t) + v^2t^2)] = \exp(-B) \exp(-v^2t^2)$ . L'état vitreux qui repose justement sur la contribution aux temps très longs du terme de mémoire, ne peut se maintenir. Aussi, il est certain qu'une vitesse finie, même très petite, régularise suffisamment le système pour que les effets vitreux disparaissent. C'est pourquoi Horner peut légitimement supposer que le système atteint un régime stationnaire, et peut donc se ramener à des fonctions de corrélation ne dépendant que d'un seul temps, quitte à vérifier a posteriori que la solution obtenue est acceptable.

Horner analyse ensuite le comportement du système lorsque la vitesse  $v$  tend vers 0. Dans le domaine de température où le système présente un comportement vitreux, on s'attend à ce que la caractéristique force-vitesse ne soit pas linéaire. Horner a trouvé une caractéristique à seuil (avec température finie), pour les potentiels corrélés algébriquement dont l'exposant de décroissance  $\gamma$  est plus petit qu'une valeur de l'ordre de<sup>18</sup> 1.6, et une caractéristique en loi de puissance pour les autres (*figure 2.8*).

Pour parvenir à cette conclusion il importe de déterminer les échelles de temps caractéristiques du système modèle à vitesse finie. Lorsque le corrélateur est algébrique, corrélé à courte distance, trois échelles de temps revêtent une importance particulière.

- $t_p$  est l'échelle de temps pour lequel la relation fluctuation-dissipation cesse d'être valable. L'auteur introduit à cet effet une fonction  $n(t)$ , telle que :

$$\Theta(t) \dot{B}(t) = 2T(1 + n(t)) R(t). \quad (2.110)$$

$n(t) = 0$  à l'équilibre thermodynamique. La relation entre  $n$  et la fonction  $X(t, t')$  du vieillissement est :

$$n(t - s) = \frac{1}{2TX(t, s)} - 1. \quad (2.111)$$

---

18. Le diagramme de phase trouvé par Horner à vitesse finie ne coïncide pas avec le diagramme de phase à vitesse nulle. Le changement de régime entre potentiel corrélé à courte distance et corrélé à longue distance se produit pour un exposant de décroissance des corrélation  $\gamma \simeq 1.6$ , sans aucune contrepartie pour le système au repos.

La quantité  $n(t, s)$  correspond simplement à un changement de fonction, et contient une information strictement équivalente<sup>19</sup> à  $X(t, s)$ . Comme le régime est supposé stationnaire,  $n(t, s)$  est noté  $n(t - s)$ . L'échelle de temps  $t_p$  est définie comme l'instant où la fonction  $B(t)$  atteint sa valeur de plateau  $\bar{q}$  ( $t_p$  signifie «temps de plateau»). C'est précisément à ce moment que la fonction  $n(t)$  quitte sa valeur d'équilibre 0. Une fois de plus,  $\bar{q}$  apparaît comme la valeur critique pour laquelle le système transite d'un état d'équilibre vers un état hors d'équilibre. Ce phénomène est étudié plus en détail au chapitre 3.3, page 71.

$B(t)$  et  $n(t)$  se mettent sous une forme d'échelle :

$$B(t) = \hat{B}\left(\frac{t}{t_p(v)}\right) \quad (2.112)$$

$$n(t) = \hat{n}\left(\frac{t}{t_p(v)}\right) \quad (2.113)$$

La fonction maîtresse  $\hat{B}$  est équivalente à  $\bar{q} - t_p^{-|\nu|} u^{-|\nu|}$  pour  $u \ll 1$  et à  $\bar{q} + t_p^{-|\nu|} u^{\nu'}$  pour  $u \gg 1$ . Les exposants  $\nu$  et  $\nu'$  sont exactement les mêmes que dans le cas de la solution de vieillissement, à savoir solutions des équations 2.82 et 2.91.

La fonction maîtresse  $\hat{n}$  passe, autour du temps caractéristique  $t_p$ , de la valeur 0 à une valeur positive, identique à celle trouvée en référence [42],<sup>20</sup> pour  $v = 0$ , dans le cadre du régime de quasi-fluctuation-dissipation (*figure 2.9*). Une vitesse très faible ne modifie donc pas la forme généralisée du théorème fluctuation-dissipation, du moins tant que le temps  $t$  reste compris entre  $t_p$  et une échelle de temps  $t'_a$ , supérieure ou égale à  $v^{-1}$ .

- La seconde échelle de temps caractéristique est  $t_a$ . C'est l'échelle de temps autour de laquelle la fonction  $B(t)$  croît de façon significative.  $t_a$  constitue à vitesse finie l'analogue de l'échelle de temps  $\theta_2$ , au voisinage de la température de transition dynamique (*équation 2.86*). Durant ce régime :

$$B(t) = \tilde{B}\left(\frac{t}{t_a(v)}\right). \quad (2.114)$$

Pendant ce temps  $n(t)$  n'évolue pas de façon significative.

- Enfin une troisième échelle de temps  $t'_a$  apparaît, dans le cas des potentiels corrélés à courte distance, pour laquelle  $B(t)$  est du même ordre de grandeur que  $v^2 t^2$ . Au delà de  $t'_a$ , le noyau de mémoire n'est plus contrôlé par la fonction de corrélation  $B$ , mais par le terme de vitesse  $v^2 t^2$  (*figure 2.9*).

---

19. Pourquoi deux définitions différentes pour une même quantité physique? Le choix  $X(t, s)$  fait référence à la fonction  $x(q)$  introduite par Parisi dans le cadre de la méthode des répliques. Le choix  $n(t, s)$  apparaît plus commode dans certains cas, à vitesse finie, ou à la section 4.6.

20. L'identité entre les coefficients  $\nu$ ,  $\nu'$  et  $n(t \gg t_p)$  (équivalent à  $X|_{QFDT}$ ) provient de ce que ces trois quantités, chacune dans leur contexte, obéissent aux mêmes équations, qu'il s'agisse de [42] ou de [47].

Horner a développé des approximations spécifiques pour chaque régime d'échelle et a déterminé  $t_p, t_a, t'_a$  par raccordement<sup>21</sup>. Ces échelles de temps se trouvent évoluer comme des puissances de  $v^{-1}$ . Lorsque le potentiel est corrélé à longue portée,

$$t_p(v) \ll t_a(v) \sim 1/v \sim t'_a(v), \quad (2.115)$$

tandis que pour des potentiels corrélés algébriquement à courte distance,

$$t_p(v) \ll t_a(v) \ll 1/v \ll t'_a \quad (2.116)$$

Ce dernier cas est celui qui nous intéresse le plus particulièrement dans ce travail de thèse. Il est surprenant de constater que l'échelle de temps  $1/v$ , à laquelle on serait tenté de faire jouer un rôle, sur la base d'arguments dimensionnels, n'intervient pas explicitement. Reprenant les notations de Horner,  $t_p \sim t_a^\zeta$  avec  $\zeta^{-1} = (\nu' + |\nu|)/\nu'$ , ce qui constitue l'exact analogue de la loi déterminant l'échelle de temps  $\theta_2$  fonction de  $\theta_1$ , dans la relaxation au voisinage de la température de transition dynamique (*page 58*). La détermination «relative» du temps  $t_a$  comme fonction de  $t_p$ , est strictement identique, dans son principe, à la détermination de  $\theta_2$  comme fonction de  $\theta_1$  dans la théorie de couplage de mode. La vitesse ne joue aucun rôle actif dans le raisonnement, si ce n'est de forcer le système à être dans une situation «légèrement hors équilibre», et par conséquent de forcer le paramètre  $n|_{QFDT}$  à prendre sa valeur de quasi-équilibre.

La détermination «absolue» de  $t_a$  comme fonction de la vitesse  $v$  n'a, elle, aucun équivalent dans l'approche statique de couplage de mode. Cette détermination représente, dans ce contexte, l'équivalent de la détermination de la fonction  $h(t)$  de la solution de vieillissement<sup>22</sup>. Horner propose une seconde condition de raccordement (les équations 4.67, 4.72 de son article, qui mènent au résultat final 4.73, 4.74), et détermine ainsi de façon définitive l'exposant  $\epsilon$  de la relation  $t_a \sim v^{\epsilon-1}$ ,  $0 < \epsilon < 1$ .

L'accord avec son intégration numérique des équations est bon. Il faut cependant garder à l'esprit que, autant son étude analytique que son approche numérique reposent sur les mêmes approximations des équations originales. La cohérence de son numérique avec son approche analytique de raccordement ne constituent en aucun cas une preuve rigoureuse des approximations qui sont faites en amont. Même si ses conclusions sont, à mon avis exactes sur le fond, il serait très intéressant d'avoir une confirmation indépendante de la pertinence du second argument de raccordement.

### 2.5.3 La caractéristique force-vitesse en régime stationnaire

De tous les régimes d'échelle, celui qui se développe autour de  $t_a$  est celui qui domine la force de friction (*équation 2.109*). Reprenant les formes d'échelle pour les fonctions  $n$  et  $B$ , il vient :

$$F \sim v + v \int_{s/t_a \ll 1}^{s/t_a \gg 1} ds f''(B(s) + v^2 s^2) 2T n(s) \dot{B}(s),$$

21. Traduction du terme consacré «matching»

22. La situation est tout de même plus simple à vitesse finie, où il suffit de déterminer **une** échelle de temps, tandis que pour le vieillissement, c'est la fonction  $h(t)$ , dans son entier, qui est inconnue.

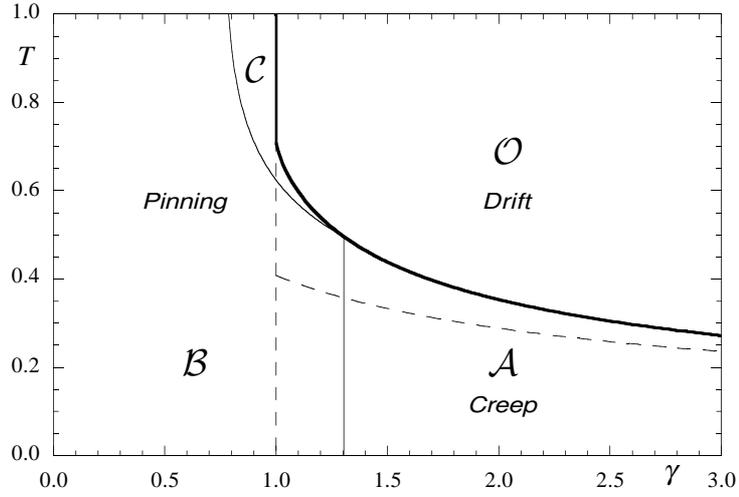


FIG. 2.8 – Phase diagram.  $\mathcal{O}$ : Drift phase with  $v \sim F$  (driving force  $F$ , resulting velocity  $v$ ).  $\mathcal{A}$ : Creep phase with  $v \sim F^{1/\eta}$ .  $\mathcal{B}$  and  $\mathcal{C}$ : Pinning phases with  $v = 0$  for  $F < F_p$ . The phase diagram resulting from replica theory is also shown (dotted lines). Extrait de H. HORNER, *Zeitschrift für Physik B*, vol 100, page 243, 1996.

$$\sim vt_a \int_0^\infty du f''(\tilde{B}(u)) \tilde{n}(u) \tilde{B}'(u), \quad (2.117)$$

où l'on a utilisé  $v^2 t^2 \ll 1$  et  $v \ll vt_a$ . La force de friction est donc équivalente, à une constante numérique près, au produit  $vt_a(v)$ . Cela occasionne, compte tenu des hiérarchies 2.115, 2.116, une caractéristique à seuil dans le cas corrélé à longue distance, et un creep en loi de puissance dans le cas corrélé à courte distance. Ainsi, si  $t_a \sim v^{\epsilon-1}$ , on a  $v \sim F^{1/\epsilon}$ ,  $0 < \epsilon < 1$ . Il s'agit bien d'une caractéristique sous-linéaire, caractéristique d'un système vitreux avec des temps de relaxation divergents (*cf figure 2.8*).

Horner n'a pas étudié les potentiels corrélés exponentiellement. Dans ce dernier cas, l'échelle de temps  $t'_a$  n'a plus lieu d'être, car le noyau de mémoire est explicitement régularisé par le facteur  $\exp(-v^2 t^2 / \xi^2)$ . Il est probable que les temps  $t_p$  et  $t_a$  se comportent qualitativement de la même façon que lorsque le corrélateur est algébrique. En effet, à aucun moment la spécificité du corrélateur algébrique ne semble intervenir dans la détermination de  $t_a$ , comme fonction de  $t_p$  ( $t_a \sim t_p^{(\nu'+|\nu|)/\nu'}$ ).

Au chapitre 4 est étudié le cas particulier du corrélateur exponentiel à  $T \rightarrow 0$ . Le mécanisme de Horner est pleinement confirmé.

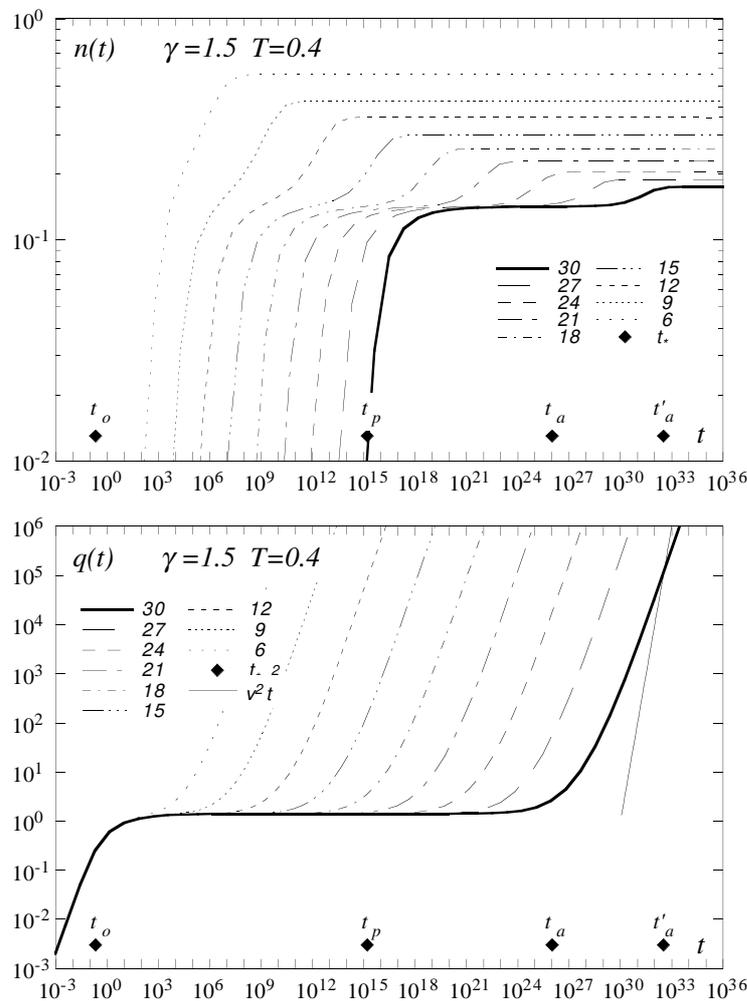


FIG. 2.9 – Figure du haut : La fonction  $n(t)$ , calculée par Horner. Légende originale : « $n(t)$  in phase A ». Figure du bas : La fonction  $B(t)$ , idem. Légende originale : «Correlation function  $q(t)$  in phase A ». Dans les deux cas, un réseau de courbes est tracé pour des valeurs de la vitesse allant de  $10^{-6}$  à  $10^{-30}$ . La courbe pleine correspond à cette dernière valeur. Les losanges noirs marquent alors les temps caractéristiques intervenant dans la relaxation. L'exposant  $\gamma$  vaut 2, selon la convention 2.20. Extrait de H. HORNER, Zeitschrift für Physik B, vol 100, page 243,1996



## Chapitre 3

# Contributions à la dynamique du système modèle à vitesse finie

Le plan de ce chapitre est le suivant. Après une introduction (3.1), je montre en quoi le comportement à vitesse finie diffère du comportement statique (3.2). La section suivante (3.3) étudie la façon dont le théorème fluctuation-dissipation est brisé, à vitesse faible mais non nulle. Un résultat exact (*équation 3.6*) et un heuristique (*équation 3.7*) sont donnés.

Pour pouvoir tracer complètement la caractéristique force-vitesse, j'aborde brièvement en section (3.4) la limite de grande vitesse, avant de terminer par le régime des très faibles vitesses, point essentiel de ce chapitre (3.5). Une comparaison des solutions «de couplage de mode» à vitesse nulle, et de la solution de Horner à vitesse finie permet d'estimer, d'une part l'extension du régime de réponse linéaire, et de comprendre d'autre part comment se comportent les temps caractéristiques, lorsque la température est baissée en dessous du point de transition dynamique  $T_d(\mu)$ , à vitesse  $v$  finie.

### 3.1 Présentation du travail et du modèle

**Deux ans de travail** Les questions abordées dans ce chapitre ont constitué le fond du travail de recherche des deux premières années de thèse, avant que nous ne prenions connaissance des travaux de Horner. J'ai essayé durant cette période de comprendre comment la vitesse modifiait la relaxation du système modèle au voisinage de la ligne de transition vitreuse, afin de voir comment la caractéristique force-vitesse, ohmique dans la phase haute température, laissait place à une caractéristique non ohmique dans la phase vitreuse.

Voici le principe de la solution que j'ai essayé de construire pour répondre à cette question. Aux temps courts, et à vitesse  $v$  petite, il est naturel de supposer que le système évolue comme s'il était encore immobile. Aux temps d'ordre  $v \cdot t \sim 1$  en revanche, l'effet de la vitesse doit devenir dominant, et il est tentant de vouloir bâtir une solution d'échelle faisant intervenir la combinaison  $(vt)$ . Résoudre le problème à vitesse finie consiste alors à proposer un jeu de fonctions  $B(t), R(t)$  pour les temps  $t$

courts, suivi d'un jeu de fonctions  $\tilde{B}(vt)$ ,  $v\tilde{R}(vt)$  dont le recollement soit une solution consistante des équations 2.105, 2.106, page 62.

Ces équations n'étant pas causales, les régimes temps courts et temps longs sont intimement liés. De plus, la structure «couplage de mode» de ces équations, rend les solutions hypersensibles aux changements des paramètres de contrôle.

C'est un tel programme que Horner a mené à bien, mais en faisant intervenir de nombreuses échelles de temps supplémentaires, ce qui constitue en fin de compte une solution d'une complexité bien supérieure à celle que je proposais. Le parti-pris d'un régime d'échelle reposant sur la combinaison  $vt$  était d'avance voué à l'échec.

Malgré la perte d'intérêt causée par la publication de Horner, je passe en revue dans ce chapitre les résultats obtenus durant cette période. De temps à autre, j'actualise (en le précisant) ces résultats au vu des éléments nouveaux apportés par sa solution.

**Le modèle** Pour mettre toutes les chances de notre côté, nous avons choisi un corrélateur exponentiel  $f(Y) = \Upsilon^2 \exp(-Y/\xi^2)$ . Sans perte de généralité, il est possible de poser  $\Upsilon = 1$ . Ce corrélateur permet de factoriser le terme de mémoire, et assure une coupure aux temps long très efficace de celui-ci :

$$\exp(-Q(t)) = \exp(-B(t)) \cdot \exp(-v^2 t^2 / \xi^2).$$

La vitesse n'apparaît que dans le noyau de mémoire ci-dessus, et dans le terme de friction (équation 2.109), uniquement à travers la combinaison  $vt/\xi$ . Cela rend d'autant plus surprenante l'apparition d'échelles de temps intermédiaires, comprises entre  $t \sim 1$  et  $t \sim 1/v$ . Nous avons persévéré dans la voie erronée consistant à étudier le régime  $t \sim 1/v$ , car persuadés de la spécificité du corrélateur exponentiel.

Pour pouvoir contrôler la nature de la transition vitreuse sous-jacente, nous avons conservé un confinement quadratique  $\mu \neq 0$ . Cela assure que la fonction de diffusion  $B(t)$  reste bornée<sup>1</sup> et l'existence d'un véritable équilibre thermodynamique à vitesse nulle. En contrepartie, l'interversion des limites  $\mu \rightarrow 0$  et  $t \rightarrow \infty$  peut devenir problématique, voire impossible.

Les équations du mouvement sont identiques à 2.105, 2.106, page 62, avec  $m$  défini par :

$$m = \mu + \int_0^\infty ds \, 4f''(B(s)) R(s). \quad (3.1)$$

La force possède la même expression qu'en l'absence de confinement. Rappelons que dans l'approximation de Hartree, la valeur moyenne du déplacement est d'ordre  $\sqrt{N}$ , tandis que les fluctuations longitudinales sont d'ordre 1. La force moyenne exercée par le ressort ne fluctue pas et tout se passe comme si elle était strictement constante. Cet effet de champ moyen offre un contraste saisissant avec le problème traité dans la seconde partie de cette thèse, au chapitre 5.

---

1. De cette façon, l'échelle de temps introduite par Horner  $B(t'_a) = v^2 t_a'^2$ , coïncide avec  $1/v$

## 3.2 Les effets attendus à vitesse finie

Le premier effet que l'on attend d'une vitesse non nulle est la coupure du terme de mémoire aux temps longs, d'autant plus efficacement que le corrélateur du désordre décroît vite. Par conséquent, le vieillissement doit disparaître, et la traversée d'une ligne de transition vitreuse à vitesse finie ne doit s'accompagner d'aucune discontinuité.

La relation fluctuation-dissipation ne doit plus s'appliquer à vitesse finie, car il s'agit d'une situation hors d'équilibre. Néanmoins, aux temps courts, la particule n'a guère eu le temps de se déplacer. On s'attend à ce que la violation de la relation fluctuation-dissipation se fasse progressivement, jusqu'à devenir significative aux temps d'ordre<sup>2</sup>  $1/v$ . Je montre à la section 3.3 que c'est lorsque  $B(t) = \bar{q}$ , «valeur de plateau», que le théorème FD devient faux, confirmant de façon indépendante les résultats obtenus pour la solution de vieillissement et la solution de Horner.

À vitesse finie, la propriété de clustering  $\lim_{t \rightarrow \infty} C(t) = 0$  est de nouveau vraie. On le vérifie en prenant l'équation 2.67, page 52 :

$$C(\infty) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{\mu} J(t) = 0.$$

La décroissance en  $\exp(-v^2 t^2 / \xi^2)$  du terme de mémoire entraîne que  $J(\infty) = 0$ . En se déplaçant à vitesse finie, la particule échantillonne le potentiel aléatoire et effectue une moyenne ergodique de celui-ci. Le système modèle redevient auto-moyennant.

En relation avec l'effet précédent, la valeur asymptotique  $\lim_{t \rightarrow \infty} B(t)$  subit une discontinuité lorsque  $v \rightarrow 0$ . En faisant le même raisonnement que ci-dessus, et compte-tenu de  $\lim_{t \rightarrow \infty} I(t) = 0$ , on trouve :

$$\lim_{v \rightarrow 0} B(\infty) = \frac{2I(0) + 2T}{\mu}.$$

Cette augmentation des fluctuations donne l'illusion que le système subit un «réchauffement», et que sa température effective est  $I(0) + T$ . Ce supplément de fluctuations provient du bruit corrélé  $Z(t)$  qui maintenant évolue lentement avec le temps<sup>3</sup> (figure 3.1). À vitesse élevée, le bruit thermique  $Z(t)$  est presque blanc, ce qui en fait l'équivalent d'un bruit de Langevin.

## 3.3 La brisure du théorème fluctuation-dissipation

Dans cette section, j'essaie de comprendre pourquoi la relation fluctuation-dissipation cesse d'être vérifiée, bien avant que l'effet de la vitesse ne se soit directement fait sentir, à cause d'un déplacement  $vt \sim 1$ . On pose, comme à la section 2.5, équation 2.110 :

$$n(t) R(t) = \frac{\dot{B}(t)}{2T} \Theta(t) - R(t). \quad (3.2)$$

---

2. En fait, elle est significative bien avant  $1/v$ .

3. À vitesse nulle, dans la phase haute température,  $I(0)$  est exactement égale à la variance  $\sigma$ , overlap entre deux répliques de la phase RS, équation 2.29, page 40.

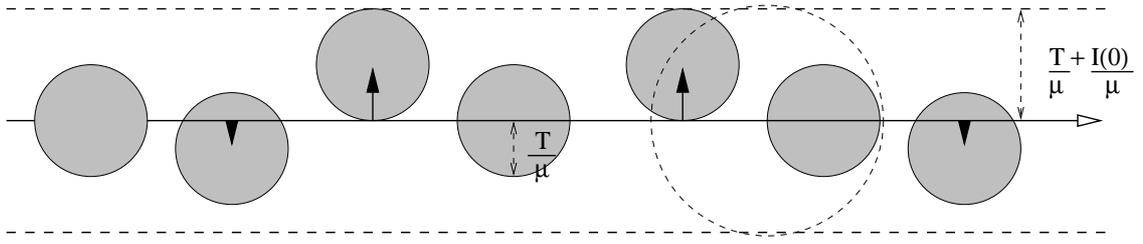


FIG. 3.1 – Le diagramme ci-dessus montre pourquoi la valeur asymptotique de la fonction de corrélation subit une discontinuité lorsque la vitesse tend vers 0. Les petits cercles correspondent à des situations où la particule diffuse, à l'équilibre dans son potentiel de confinement, à vitesse nulle. Le centre des cercles est décalé de part et d'autre de l'axe horizontal du mouvement, à cause du bruit gaussien persistant  $Z(t)$ . Quand la particule se déplace, le bruit  $Z$  commence à se moyennner à zéro en déportant la particule de part et d'autre de sa trajectoire. Le tout donne l'illusion d'une diffusion plus grande (grand cercle pointillé). Le système modèle redevient ainsi «auto-moyennant».

En dérivant par rapport au temps l'équation pour la fonction  $B(t)$ , et en lui soustrayant l'équation pour  $R(t)$ , (respectivement équations 2.106 et 2.105), on obtient une équation pour le produit  $n(t) R(t)$ , valable pour  $t > 0$ :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}[n(t) R(t)] + m [n(t) R(t)] - \int_{-\infty}^{\infty} ds 4f''(Q(s)) R(s) [n(t-s) R(t-s)] &= \frac{\dot{I}(t)}{T}, \\ Q(t) &= B(t) + v^2 t^2 \end{aligned} \quad (3.3)$$

qu'il faut intégrer avec la condition initiale  $\{\forall t \leq 0, n(t) \cdot R(t) = 0\}$ . Le membre de gauche est un opérateur intégro-différentiel linéaire  $\mathcal{L}$  appliqué à  $[n(t) R(t)]$ . Or, la fonction  $R(t)$  est justement une fonction de Green de cet opérateur, i.e  $\mathcal{L}R = \delta(t)$ , qui permet d'inverser formellement l'équation ci-dessus :

$$T n(t) R(t) = R * [\dot{I}(t)\Theta(t)]. \quad (3.4)$$

L'étoile désigne un produit de convolution. Le terme  $\dot{I}(t)$  apparaît explicitement comme le terme de source responsable de la brisure du théorème fluctuation-dissipation. Il est possible de réécrire  $\dot{I}(t)$  de façon à faire intervenir le produit  $[n(t) R(t)]$ .

$$\begin{aligned} \dot{I}(t) &= \int_0^{\infty} ds v^2(t+s) 4f''(Q(t+s)) R(s) \\ &\quad + 2T \int_0^{\infty} ds 2f''(Q(t+s)) R(t+s) R(s) [n(t+s) - n(s)]. \end{aligned} \quad (3.5)$$

En prenant la limite  $t \rightarrow 0$ ,  $\dot{I}$  tend vers le produit<sup>4</sup>  $v \cdot (F - v)$ . La violation de la relation FD aux temps courts apparaît liée à la puissance dissipée par la particule, de

4. Remarque faite par S.Scheidl. On notera que  $F - v = F_{anc}$  n'est autre que la force d'ancrage

la part de la force d'ancrage (équation 2.109) :

$$T n(t) \sim v \cdot (F - v) \int_0^t ds \frac{R(s)}{R(t)}, \quad (3.6)$$

(valable uniquement pour  $t \sim 1$ ). Ce résultat est à rapprocher des théorèmes reliant l'irréversibilité thermodynamique à la brisure de la relation FD [48].

Le développement qui suit a pour but de montrer que le théorème FD n'a pas d'autre choix que de dévier de sa valeur d'équilibre, lorsque  $B(t)$  devient égale à sa valeur de plateau  $\bar{q}$ . Il comporte des approximations raisonnables mais mal contrôlées, et doit être considéré comme un raisonnement heuristique.

On sait qu'à faible vitesse, le temps de plateau  $t_p$  diverge. On se place donc au voisinage de celui-ci :  $t \sim t_p$ . Dans l'intégrale formant le second membre de  $\dot{I}(t)$ , les valeurs de  $s \gg t_p$  ne contribuent pas car  $n(t+s) - n(s) \rightarrow 0$  lorsque  $s$  devient grand. Cela permet d'une part de négliger la contribution provenant des valeurs de la variable muette  $s$  très supérieure à  $t_p$ , d'autre part de négliger  $v^2 s^2$  devant  $B(s)$ , dans la somme  $Q(s) = v^2 s^2 + B(s)$ .

L'intégrand est formé d'un produit de fonctions qui ne varient pas sur les mêmes échelles de temps, ce qui permet d'approcher cette intégrale par :

$$(2T) 2f''(B(t)) \left[ R(t)n(t) \int_0^{t_p} R + R(t) \int_0^{t_p} [n \cdot R] \right] \simeq \frac{2T}{\bar{\mu}} 2f''(B(t)) R(t) n(t),$$

$\bar{\mu}$  défini par  $\bar{\mu} = 2T/\bar{q}$ , est égal à l'intégrale de la fonction de réponse jusqu'au temps de plateau. De même, le produit de convolution  $\dot{I} * R$  est dominé par l'une de ses extrémités, et est équivalent à  $\dot{I}(t)/\bar{\mu}$ . L'équation 3.4 devient :

$$T \left( 1 - \frac{4f''(B(t))}{\bar{\mu}^2} \right) R(t)n(t) \simeq (\bar{\mu})^{-1} v^2 \int_0^\infty ds 4f''(B(t+s)) R(s) (s+t). \quad (3.7)$$

Il apparaît clairement que lorsque  $4f''(B) \simeq \bar{\mu}^2 = \bar{q}^2/4T^2$  (valeur de plateau), et en présence d'un second membre, la fonction  $n$  mesurant le taux de brisure du théorème fluctuation-dissipation doit décoller de sa valeur d'équilibre  $n = 0$ . La relation FD est brisée très tôt, presque spontanément, le second membre n'a pas besoin d'être d'ordre 1. Cela explique comment on peut obtenir un produit  $vt_p \ll 1$ , mais techniquement, il est très difficile de remonter ainsi jusqu'à la véritable valeur du temps caractéristique  $t_p$ . Je n'y suis pas parvenu.

## 3.4 La limite de vitesse élevée

### 3.4.1 Étude de l'approximation de Hartree à vitesse élevée

Il est instructif d'étudier le formalisme de Martin-Siggia-Rose, dans l'approximation de Hartree, à vitesse élevée, ne serait-ce que pour pouvoir prédire l'allure complète

---

$F_{anc} = v \int s \times 4f''(Q(s))R(s) ds$ , causée par le potentiel d'ancrage. La force de friction totale  $F$  est la somme de la force d'ancrage et de la force de friction nue, ici égale à  $v$  car la viscosité nue  $\eta$  est fixée à 1, par convention (cf page 45).

de la caractéristique force-vitesse (*section 3.5*). A grande vitesse, la particule passe très vite sur le désordre, et celui-ci n'a plus qu'un effet perturbatif. Le système modèle est alors équivalent à un modèle de Ornstein-Uhlenbeck [49] perturbé. Ce problème a été en partie abordé par MULLERS et SCHMIDT [50], suivant un formalisme assez obscur, mais n'a pas été poussé jusqu'au bout. Je décris ici le premier ordre de perturbation en puissances de  $1/v$ . Au départ, – ordre 0 de ce développement –, le désordre est absent, et le mouvement du système se décompose, par invariance galiléenne, en un mouvement de translation à vitesse uniforme  $\vec{v}t$ , et une relaxation dans un puits de potentiel quadratique stationnaire. Les calculs qui suivent, sont fait avec le corrélateur gaussien de la page 39. A vitesse «infinie» :

$$R(t) = \Theta(t) e^{-\mu t}, \quad (3.8)$$

$$B(t) = \frac{2T}{\mu} (1 - e^{-\mu t}). \quad (3.9)$$

Pour les besoins de l'étude du premier ordre en  $v^{-1}$ , il suffit de poser  $R(t) = 1$  et  $B(t) = 2T t \simeq 0$ . On appelle température effective la somme  $T + T^*$ , où  $T^*$  rend compte du supplément de fluctuations induit par le déplacement sur le désordre.  $T^* = I(0)$  vaut :

$$\begin{aligned} I(0) &= \int_0^\infty ds [2f''(B(s)) R(s) B(s) - 2f'(B(s)) R(s)] \exp\left(-\frac{v^2 t^2}{\xi^2}\right), \\ &= -2f'(0) \frac{\sqrt{\pi} \xi}{2 v} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{v^2}\right), \\ T^* &= \frac{\sqrt{\pi} \Upsilon^2}{\xi} \frac{1}{v}. \end{aligned} \quad (3.10)$$

Dimensionnellement, le produit d'une énergie par un temps est égal au carré d'une longueur, et le résultat 3.10 est donc homogène. La force et le coefficient de friction valent :

$$\begin{aligned} F &= v + v \int_0^\infty ds s 4f''(B(s)) R(s) \exp\left(-\frac{v^2 s^2}{\xi^2}\right), \\ &= v + 2f''(0) \frac{\xi^2}{v} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{v^2}\right), \\ \eta &= 1 + 2f''(0) \frac{\xi^2}{v^2}. \end{aligned} \quad (3.11)$$

Enfin, on peut évaluer la correction induite par le désordre au temps de relaxation  $\tau = \mu^{-1}$  de la fonction de réponse. Pour cela il est commode d'introduire les transformées de Fourier :

$$R^{-1}(\omega) = \int_0^\infty dt e^{i\omega t} R(t), \quad (3.12)$$

$$\Sigma(\omega) = \int_0^\infty dt e^{i\omega t} 4f''(B(t)) R(t), \quad (3.13)$$

et l'équation pour  $R$ , (2.65), se réécrit :

$$R(\omega) = -i\omega + \mu + \Sigma(0) - \Sigma(\omega) \quad (3.14)$$

$R(\omega)$ , transformée de la fonction à support positif  $R(t)$ , est analytique dans le demi-plan complexe inférieur. La singularité la plus proche de l'axe réel détermine le temps de relaxation le plus long de la fonction de réponse. En l'absence de désordre il s'agit d'un pôle simple, là où  $-i\omega + \mu$ , s'annule. Lorsque le désordre  $\Sigma$  est faible, on peut supposer que ce zéro de  $R(\omega)^{-1}$  est simplement déplacé, ce qui se traduit par un temps de relaxation  $\tau$  :

$$\tau = \frac{1 - i\Sigma'(0)}{\mu},$$

d'où :

$$\tau = \frac{1}{\mu} \left( 1 + \frac{\xi^2}{2v^2} f''(0) \right). \quad (3.15)$$

### 3.4.2 Interprétation Physique

Le formalisme ci-dessus montre bien que le désordre devient perturbatif lorsque  $v \rightarrow \infty$ . Le développement au premier ordre en  $1/v$  est générique pourvu que le corrélateur du désordre décroisse assez rapidement, c'est-à-dire soit corrélé à courte distance. Les préfacteurs calculés ci-dessus sont par contre spécifiques au corrélateur gaussien.

Les corrections calculées ne dépendent pas de la température, ni du confinement, mais seulement de la géométrie du potentiel aléatoire et s'appliquent aussi à la particule sans confinement, avec force extérieure constante.

Il est possible de retrouver les résultats ci-dessus par un calcul direct. Pour que la particule aille très vite, il est nécessaire d'exercer une force élevée. Le potentiel d'ancrage ne peut donc s'opposer au déplacement de la particule qui est par conséquent quasi uniforme. En première approximation, la force exercée par le potentiel, est  $\vec{F}(t) = -\vec{\nabla}V(\vec{v}t)$ . C'est une force aléatoire, gaussienne, dont le corrélateur, (en valeur moyenne temporelle) est :

$$\begin{aligned} \langle F_j(t) \cdot F_k(t') \rangle &= \overline{\partial_j V(\vec{v}t) \cdot \partial_k V(\vec{v}t')} \\ &= -2f'(v^2(t-t')^2)\delta_{jk} + 4f''(v^2(t-t')^2) (v_j(t-t')) (v_k(t-t')) \end{aligned} \quad (3.16)$$

Grâce à la forme spécifique du corrélateur exponentiel,  $f(Y) = \exp(-Y/\xi^2)$ , lorsque la vitesse tend vers l'infini, le bruit ci-dessus devient l'équivalent d'un bruit blanc, de variance :

$$\begin{aligned} \langle F_j(t) \cdot F_k(t') \rangle &= -2f'(0) \left( \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp(-v^2 t^2 / \xi^2) \right) \delta_{jk} \delta(t-t'), \\ &= -2f'(0) \frac{\sqrt{\pi}\xi}{v} \delta(t-t') \delta_{jk}, \\ &= 2T^* \delta_{jk} \delta(t-t') \end{aligned}$$

qui correspond bien à la température effective 3.10.

Il est également possible de retrouver l'expression pour la force de friction, c'est à dire calculer la valeur moyenne de  $\vec{F}(t)$  au cours du temps. Pour trouver une force d'ancrage non nulle, il faut permettre à la particule de fluctuer de part et d'autre de sa position moyenne  $\vec{v}t$  et poser  $x_j(t) = v_j t + \Delta x_j(t)$ .

$$\begin{aligned}\langle F_j \rangle &= \lim_{\Theta \rightarrow \infty} \frac{1}{\Theta} \int_0^\Theta dt \quad -\partial_j V(x_j(t)) \\ &= \Theta^{-1} \int_0^\infty dt \left[ -\partial_j V(\vec{v}t) - \sum_k \partial_{jk} V(\vec{v}t) \cdot \Delta x_k(t) \right]\end{aligned}$$

Le premier terme du membre de droite est un terme de bord, et ne contribue pas.  $\Delta x_k$  en revanche, est corrélé à la force aléatoire qu'il a ressentie quelques instants auparavant :

$$\Delta x_k(t) = \int_{-\infty}^t ds \quad e^{-\mu(t-s)} \times -\partial_k V(\vec{v}s),$$

ce qui, introduit dans l'expression pour la force, donne :

$$\begin{aligned}\langle F_j \rangle &= \Theta^{-1} \int_0^\Theta dt \int_{-\infty}^t ds \quad \sum_k \partial_{jk} V(\vec{v}t) \cdot \partial_k V(\vec{v}s) e^{-\mu(t-s)}, \\ &= \int_{-\infty}^t ds \quad \sum_k \overline{\partial_{jk} V(\vec{v}t) \cdot \partial_k V(\vec{v}s)} e^{-\mu(t-s)}.\end{aligned}$$

La fonction de corrélation est égale à :

$$\sum_k \overline{\partial_{jk} V(\vec{v}t) \cdot \partial_k V(\vec{v}s)} = -4f''(0) v_j \cdot (t-s) e^{-v^2(t-s)^2/\xi^2} + \mathcal{O}(1/N),$$

et on retrouve facilement le résultat 3.11, pour la force de friction.

En conclusion, la limite de grande vitesse des équations du champ moyen dynamique donne des résultats très physiques, que l'on retrouve en raisonnant directement sur la force aléatoire, induite par le potentiel désordonné. L'approximation de Hartree, ou approximation gaussienne, ne semble pas induire d'artefact à cet ordre-là de la perturbation. Cela est probablement dû à ce que le modèle de Ornstein-Uhlenbeck sous-jacent est lui même gaussien. De plus, tout se passe comme si le système était à température nulle. Il faudrait aller à l'ordre suivant ( $1/v^2$ ) pour voir réapparaître la température, et éventuellement observer un écart entre le système modèle réel et l'approximation de champ moyen. Les résultats obtenus dans cette section permettent de déterminer l'allure de la caractéristique à grande vitesse et viennent en complément de l'étude à vitesse tendant vers zéro, faite à la section 3.5.

*Remarque : La notion de réchauffement induit par le désordre a été utilisée par A.KOSHELEV et V.VINOKUR [51] pour expliquer des résultats expérimentaux montrant qu'un réseau de vortex en mouvement, dans un échantillon propre, recristallise lorsqu'on augmente sa vitesse au delà d'une valeur critique.*

## 3.5 Allure des caractéristiques force-vitesse

Nous avons vu à la section 2.5, page 60 que la force de friction était dominée par le régime se déroulant autour de l'échelle de temps de relaxation principale, c'est à dire l'échelle de temps sur laquelle la fonction de corrélation  $B(t)$  évolue de sa valeur de plateau  $\bar{\gamma}$  à sa valeur asymptotique. Dans la phase haute température, on s'attend à voir un régime de réponse linéaire, avec une caractéristique ohmique à basse vitesse, tandis que dans la phase basse température, il doit se produire, suivant Horner, un fluage<sup>5</sup> en loi de puissance  $v = F^{1/\epsilon}$ . L'exposant est susceptible de varier lentement avec la température et le confinement. Je propose ici, sans chercher à calculer l'exposant  $\epsilon$ , un mécanisme permettant de recoller harmonieusement les caractéristiques de part et d'autre de la ligne de transition vitreuse, afin d'observer comment le régime ohmique disparaît à l'approche de celle-ci. Cette étude se fonde sur la grande similitude des solutions de part et d'autre de la transition vitreuse, et présuppose que la ligne de transition «régime ohmique»-«régime sous-linéaire» coïncide avec la ligne de transition «dynamique», à vitesse nulle. Or, d'après Horner, ce n'est pas le cas pour toutes les valeurs de l'exposant  $\gamma$  du corrélateur (ligne en pointillé distincte de la ligne continue sur la figure 2.8, page 2.8). Le corrélateur exponentiel, qui est en quelque sorte une limite  $\gamma \rightarrow \infty$ , doit être de ce point de vue aussi un cas favorable. En l'absence de confirmation rigoureuse, le mécanisme détaillé dans la suite doit être considéré comme une conjecture. Seul est considéré ici, pour des raisons techniques, le domaine de confinement  $\mu < \mu^*$ .

Rappelons les notations employées pour désigner les temps caractéristiques.  $\theta_1, \theta_2$  sont les temps de relaxation dans la phase haute température (page 54),  $t_p, t_a$  les temps de relaxation à vitesse finie (page 64).  $T_d$  désigne la température de transition vitreuse,  $T_d^+$  son voisinage supérieur,  $T_d^-$ , son voisinage inférieur.

### 3.5.1 Le régime de réponse linéaire

Dans cette section, je suppose que le système a une température  $T$  légèrement supérieure à  $T_d$ , et se trouve dans la phase ergodique.

Lorsque la vitesse est plus petite qu'une vitesse caractéristique  $v_{co}$ , définie dans la section suivante, le déplacement du système ne modifie pratiquement pas la relaxation, de sorte que l'on peut substituer dans la formule pour la force de friction, les fonctions de corrélations  $R \equiv R_{v=0}$  et  $B \equiv B_{v=0}$  à vitesse nulle.

Le raisonnement qui suit, est aussi bien valable en l'absence de confinement extérieur, qu'en présence d'un ressort mobile à vitesse  $v$ . Dans le second cas, le système atteint, au repos, un véritable équilibre thermodynamique. Dans le premier cas, on a, en l'absence de désordre  $b(t, s) = 2T \cdot (t - s) \equiv B(t - s)$ ,  $r(t, s) = \Theta(t - s) \equiv R(t - s)$ . La relation  $\partial_t B(t) = 2T \Theta(t) R(t)$  est vérifiée, mais il ne s'agit pas d'un vrai état d'équilibre. La substitution des fonctions de corrélation d'équilibre dans la formule pour la

---

5. Traduction de «creep».

force de friction, conduit à l'expression suivante :

$$F = v + v \int_0^\infty ds s 4f''(B_{eq}(s)) R_{eq}(s) \exp(-v^2 s^2 / \xi^2). \quad (3.17)$$

Cela correspond bien à la notion de réponse linéaire, qui consiste à calculer l'effet d'une petite perturbation, à partir des propriétés (fonctions de corrélation) du système en l'absence de la perturbation.

L'intégrale ne contribue significativement que autour de  $s \sim \theta_2$ , tandis que le terme exponentiel est quasiment égal à 1.

$$F = v + v\theta_2 \int_0^\infty d\left(\frac{s}{\theta_2}\right) \frac{s}{\theta_2} 4f''(\tilde{B}(s/\theta_2)) \tilde{R}(s/\theta_2), \quad (3.18)$$

$$= (1 + C \cdot \theta_2) \times v. \quad (3.19)$$

C'est une branche linéaire, et le paramètre de friction, au voisinage de  $T_d$ , est (presque) proportionnel au temps de relaxation  $\theta_2$ ,  $C$  étant une constante numérique.

Prenons la limite de confinement nul  $\mu = 0$ . Le temps caractéristique  $\theta_2$  ne dépend pas de façon critique du paramètre  $\mu$ . Reprenant l'expression de la transformée de Fourier de la fonction de réponse (équation 3.14), on trouve dans la limite  $\omega \rightarrow 0$  :

$$R^{-1}(\omega) \simeq -i\omega (1 - i\Sigma'(0))$$

Grace au théorème fluctuation-dissipation, on en déduit que le coefficient de diffusion  $D = \lim_{t \rightarrow \infty} B(t)/2t$ , est égal à (il suffit d'expliciter  $\Sigma'(0)$ ) :

$$\frac{T}{1 - i\Sigma'(0)} = \frac{T}{1 + C \cdot \theta_2}.$$

C'est la relation d'Einstein pour le mouvement brownien, supposée exacte au dessus de  $T_d$ .

**En conclusion** La valeur du coefficient de friction, prédite par un argument de réponse linéaire basé sur la caractéristique force-vitesse (équation 3.17), est compatible avec le coefficient de friction, calculé directement à partir de la fonction de réponse  $R(\omega \rightarrow 0)$ . Supposant valide la relation d'Einstein, on déduit la valeur de la constante de diffusion. Lorsque la température est proche de  $T_d$ , le temps  $\theta_2$  devient grand devant 1, le coefficient de friction est proportionnel à  $\theta_2$ , tandis que la constante de diffusion lui est inversement proportionnel.

Le domaine d'application de la réponse linéaire s'étend jusqu'à une force  $F_{co}$  et une vitesse  $v_{co}$  critiques, que la section suivante se propose d'estimer.

### 3.5.2 La caractéristique complète

Les phases haute et basse température ( $T < T_d$  et  $T > T_d$  respectivement) se distinguent principalement par l'existence à vitesse nulle d'un temps de relaxation

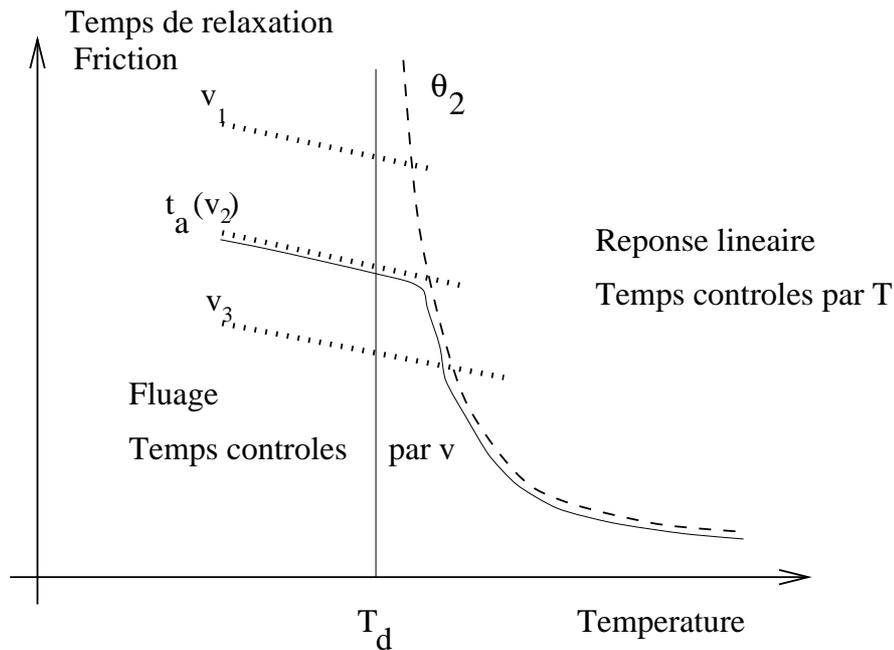


FIG. 3.2 – Famille de courbes paramétrées par la vitesse, et montrant l'évolution supposée du temps de relaxation principal en fonction de la température, autour de la transition vitreuse. A vitesse nulle, ce temps de relaxation est  $\theta_2$  (ligne discontinue). Je présente ici l'allure schématique du temps de relaxation principal, pour trois valeurs de la vitesse  $v_1 < v_2 < v_3$ . Dans la phase haute température, ce temps de relaxation est proche de  $\theta_2$  indépendant de la vitesse. C'est la réponse linéaire. A basse température, ce temps devient égal à  $t_a(v)$  (ligne pointillée). La caractéristique est alors une loi de puissance. La ligne pointillée « $\theta_2$ » sépare le régime de réponse linéaire du régime «vitreux».

fini dans le premier cas, infini dans le second. Les temps de relaxation de la phase vitreuse sont donc contrôlés par la vitesse et suivent, en supposant valide l'analyse de H. HORNER, les lois d'échelle  $t_a \sim v^{-1+\epsilon}$ ,  $t_p \sim v^{\nu'(-1+\epsilon)/(|\nu|+\nu')}$ , exposants définis au chapitre précédent.

Dans la phase haute température, en revanche, les temps de relaxation sont contrôlés alternativement par les paramètres extérieurs (température, confinement) et par la vitesse. A proximité immédiate supérieure de la température  $T_d^+$  de transition, le temps de relaxation naturel  $\theta_2$  est de l'ordre de  $|T - T_d|^{-1/2\gamma}$ . L'identification  $\theta_2 \equiv t_a(v)$  permet de définir une vitesse de cross-over  $v_{co}$  :

$$v_{co}^{\epsilon-1} \simeq |T - T_d|^{-1/2\gamma}. \quad (3.20)$$

L'idée du raisonnement est que la transition vitreuse cesse d'être bien définie lorsque  $v \neq 0$ , et qu'à des vitesses  $v > v_{co}$ , rien ne distingue véritablement la dynamique de relaxation de part et d'autre de la transition vitreuse. Cette situation est résumée sur la figure 3.4.

L'analyse ci-dessous est fondée sur l'observation suivante : la solution «d'équilibre» (celle de la réponse linéaire) et la solution de fluage, contrôlée par la vitesse paraissent pouvoir se superposer parfaitement jusqu'à des temps de l'ordre de  $1/v$ . Plaçons-nous au voisinage supérieur  $T = T_d^+$  de la transition vitreuse. Les temps caractéristiques  $\theta_1$  et  $\theta_2$  sont très grands. Par conséquent, si une vitesse  $v$  élevée est imposée, on sent bien que la relaxation sera contrôlée par la vitesse et non par la température.

Il faut alors estimer l'allure de la solution de HORNER, à  $T = T_d^+$ .

On sait que, aux environs de  $t \sim t_p$ ,  $B(t)$  est proche de sa valeur de plateau, et  $n(t)$  passe de 0 à sa valeur de quasi-fluctuation-dissipation  $n|_{QFD} > 0$ , (page 64).

Or, la valeur  $n|_{QFD}$  s'annule justement à la transition (cf figure 3.4), ce qui est cohérent avec la solution haute température, où le franchissement du plateau par  $B(t)$  ne s'accompagne pas d'une brisure du théorème FD.

Dans la phase haute température, si on transpose l'analyse de HORNER,  $n(t)$  va rester nulle jusqu'à ce que le produit  $vt$  prenne des valeurs non négligeables.

La seconde remarque est que dans la solution de Horner, la vitesse n'affecte que très peu la relaxation autour de  $t_a(v)$ , car le produit  $v \cdot t_a(v)$  est  $\ll 1$  lorsque la vitesse tend vers 0. Cela montre que la vitesse intervient pour fixer les échelles de temps, mais ne devrait pas modifier la forme des fonctions d'échelle, autour de  $t_a(v)$ . Je fais donc **l'hypothèse physique raisonnable** que si la vitesse est suffisamment faible, la relaxation autour de l'échelle de temps  $t_a(v)$  et la relaxation «d'équilibre» à vitesse nulle, autour de  $\theta_2$  sont identiques (à une homothétie de l'échelle de temps près).

La dernière remarque est que les dépendances  $\theta_1 \sim \theta_2^\zeta$  et  $t_p(v) \sim t_a(v)^\zeta$ ,  $\zeta = \nu'/(|\nu| + \nu')$ , sont identiques, car l'argument de raccordement est le même dans les deux cas, avec le même exposant.

Toutes les conditions sont réunies pour pouvoir recoller les deux solutions autour de la vitesse de «cross-over»  $v = v_{co}$ , définie ci-dessus (équation 3.20 et figure 3.2).

$$\begin{cases} t_a(v_{co}) \mapsto \theta_2 \\ t_p(v_{co}) \mapsto \theta_1 \\ n_{QFD} \mapsto n_{FD} = 0 \end{cases} \quad (3.21)$$

On en déduit l'allure des caractéristiques. Lorsque  $T = T_d^-$ , pour  $v \ll 1$ , la caractéristique est une loi de puissance  $v^\epsilon$ , où les temps de relaxation sont contrôlés par la vitesse.

Lorsque  $T = T_d^+$ , pour  $v_{co} \leq v \leq 1$ , la caractéristique est encore une loi de puissance  $F \sim v^\epsilon$ , semblable à la précédente où les temps de relaxation sont de nouveaux contrôlés par la vitesse.

Enfin,  $0 < v < v_{co}$  est le régime de réponse de linéaire de la section précédente, avec des temps de relaxation contrôlés par la température. La pente de la caractéristique, ohmique,

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{1}{1 + C \cdot \theta_2} \\ &\sim \theta_2^{-1} \\ \eta &\sim |T - T_d|^{1/\gamma}, \end{aligned} \quad (3.22)$$

s'annule à la transition, et ne dépend que des quantités d'équilibre.

Le calcul de la vitesse de cross-over nécessite de connaître l'exposant  $\epsilon(T, \mu)$ , supposé constant au voisinage immédiat de la transition.  $v_{co}^{-1+\epsilon} = \theta_2$ , d'où  $v_{co} = |T - T_d|^{1/\gamma(1-\epsilon)}$ . La force de cross-over correspondante est :

$$\begin{aligned} F_{co} &= v_{co}^\epsilon \\ F_{co} &\sim |T - T_d|^{\epsilon/(1-\epsilon)\gamma} \end{aligned} \quad (3.23)$$

En résumé (*voir aussi la figure 3.3*), au voisinage immédiat de la transition vitreuse, côté verre, la caractéristique est formée de trois régimes successifs :

- Un régime de fluage  $v \sim F^{1/\epsilon}$ ,  $0 < v \leq 1$ .
- Un régime, au voisinage de la force critique  $F \sim \Upsilon/\xi$ , où la courbe  $v(F)$  inverse sa concavité.
- Un régime perturbatif à haute vitesse.

Au voisinage de la transition vitreuse, côté haute température, la caractéristique est formée de quatre régimes successifs :

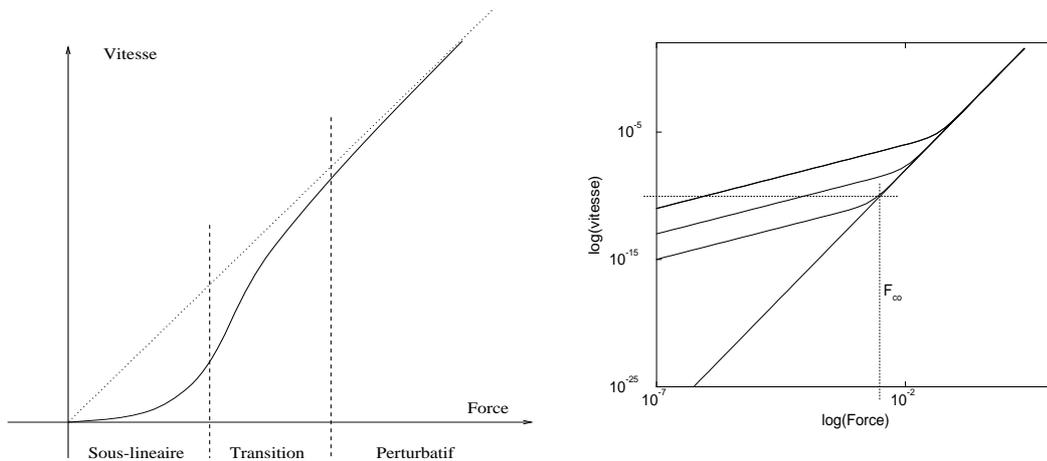


FIG. 3.3 – Ces figures illustrent le comportement de la caractéristique Force-Vitesse au voisinage de la transition vitreuse. Le régime grande vitesse est insensible aux effets vitreux (section 3.4). Le régime de basse vitesse est un «fluage» en loi de puissance  $v \sim F^{1/\epsilon}$ . Le régime aux très basses vitesses dépend de la position par rapport à la température de transition de vitreuse. Si  $T = T_d^+$ , la caractéristique laisse finalement place à un régime de réponse linéaire au environs de  $(F_{co}, v_{co})$  (figure de droite). L'extension du régime linéaire tend vers zéro lorsque  $T \rightarrow T_d(\mu)$ . Ces figures sont juste illustratives.

- Un régime de réponse linéaire  $v \sim \eta F \sim F/\theta_2$ , pour  $0 < v < v_{co}$ .
- Un régime de fluage algébrique,  $v \sim F^{1/\epsilon}$ ,  $v_{co} < v < 1$
- Les deux régimes mentionnés ci-dessus.

Le franchissement de la ligne  $T_d(\mu)$  à  $\mu > \mu^*$  est paradoxalement plus discontinu que dans le cas  $\mu < \mu^*$ . La façon dont on passe de la phase  $T_d^+$  à la phase  $T_d^-$  ne sera pas mentionnée ici, car trop mal comprise.

**Application** Pour terminer, on peut prudemment pousser l'analogie entre le système modèle et les verres structuraux, vus par les théories de couplage de mode, jusqu'au bout. On considère un verre dans un «rhéomètre», ayant une géométrie de cisaillement (figure 3.5). A partir du dictionnaire :

Temps de relaxation	⟶	Temps de relaxation,
Coefficient de friction	⟶	Viscosité,
Force extérieure	⟶	Contrainte de cisaillement, ou couple,
Vitesse	⟶	Vitesse angulaire,

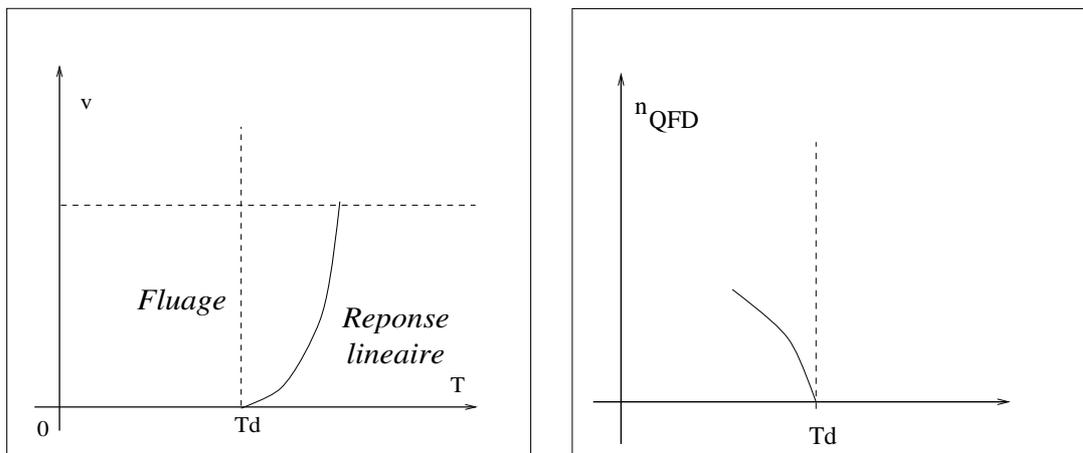


FIG. 3.4 – A gauche : La vitesse de cross-over  $v_{co}$ , fonction de la température. La courbe sépare le régime du réponse linéaire du régime de loi de puissance. Au dessus de la courbe, les temps caractéristiques ne dépendent plus que de la vitesse, de sorte qu'il ne se produit rien de particulier à la traversée de la température de transition (ligne pointillée verticale) à vitesse finie. A droite : Le paramètre de brisure du théorème de fluctuation-dissipation  $n_{QFD}$  fonction de la température. Lorsque le confinement est plus petit qu'une valeur critique  $\mu^*$  (figure 2.7, page 57),  $n_{QFD}$  s'annule à  $T_d$ . c'est ce qui permet de recoller la solution à vitesse finie et la solution de réponse linéaire. Lorsque  $\mu > \mu^*$ ,  $n_{QFD}$  est discontinue à  $T_d$ , rendant l'étude à vitesse finie difficile.

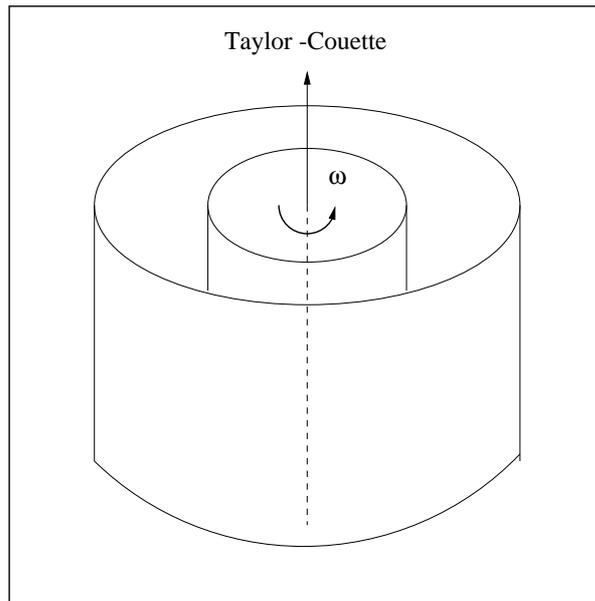


FIG. 3.5 – Une géométrie de cisaillement permettant le forçage d'un fluide visqueux, de façon permanente, à un taux constant.

l'analogie avec le système modèle prédit que, dans la phase vitreuse, la viscosité diverge algébriquement lorsque la vitesse de rotation imposée au fluide tend vers 0, et que la relation (vitesse de rotation  $\omega$ -contrainte de cisaillement  $\sigma$ ) suit une loi de puissance  $\omega = \sigma^{1/\epsilon}$ .

Le mécanisme présenté ici, traduit en terme de **viscosité non linéaire**, est présenté sur la figure 3.6. La viscosité non-linéaire est définie comme le rapport de la contrainte de cisaillement  $\sigma$  divisée par la fréquence de rotation  $\omega$ . Dans la terminologie du système modèle, il s'agit de la force divisée par la vitesse.

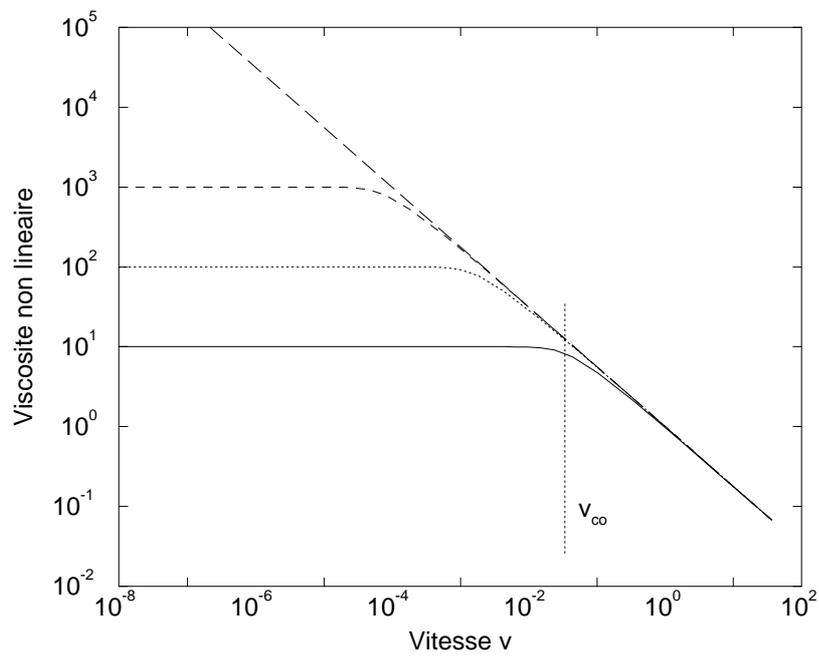


FIG. 3.6 – La viscosité non-linéaire, rapport de la force exercée à la vitesse, en fonction de la vitesse. On pourrait aussi bien tracer la force en abscisse.



# Chapitre 4

## La relaxation du système modèle à température nulle

### 4.1 Présentation du travail.

Ce chapitre présente le résultat le plus marquant de ce travail de thèse concernant le système modèle. Il s'agit de l'étude, à température tendant vers zéro, de la dynamique de champ moyen, pour un corrélateur exponentiel. De façon surprenante, cette solution présente dans cette limite une dynamique riche. Il s'agit bien sûr d'une propriété entièrement due à l'approximation de champ moyen, car, en dimension finie, la dynamique doit se geler complètement à très basse température, à cause des colossaux facteurs d'Arrhénius.

La dynamique de Langevin devient, lorsque la température tend vers 0 une dynamique de gradient, déterministe:  $\dot{\vec{x}}(t) = -\vec{\nabla}V(\vec{x}(t))$ . Il doit être, en principe possible de relier la relaxation à  $T = 0$  aux propriétés géométriques du potentiel. Cette idée a été exploitée pour la première fois par J. KURCHAN et L. LALOUX, et appliquée à divers modèles connus pour présenter une relaxation lente [52]. Le présent travail s'en inspire tout en approfondissant la relation entre la géométrie et les temps caractéristiques de la relaxation.

L'approximation de Hartree permet d'exprimer l'énergie moyenne en fonction du temps, définie comme  $\mathcal{E}_{dyn}(t) = N^{-1} \langle V(\vec{x}(t)) \rangle$ , et la solution proposée pour le régime de vieillissement en prédit la valeur limite  $\mathcal{E}_{dyn}(\infty)$ .

Tout à fait indépendamment, le système modèle possède, à l'instar du modèle  $p$ -spin, et à température assez basse, un très grand nombre d'états métastables. Ces états métastables dominent la moyenne de Gibbs aux températures inférieures à la température de transition dynamique  $T_d$ .

Ces états métastables (où états TAP) sont particulièrement bien connus dans le cadre du modèle  $p$ -spin sphérique [53, 30]. Un état est défini par la donnée de l'aimantation  $m_i^{(\mu)}$ , non nulle, de chaque spin. Ces aimantations rendent stationnaire une énergie libre  $\phi: \forall i, \partial\phi(m_i^{(\mu)})/\partial m_i = 0$ . Un état est stable si la hessienne  $\partial^2\phi(m_i^{(\mu)})/\partial m_i\partial m_j$  est définie positive, et la stabilité d'un état dépend uniquement de son énergie libre.

Un état dont la plus petite des valeurs propres de la hessienne est égale à 0, est dit marginal. Un résultat essentiel du modèle  $p$ -spin sphérique est que la limite  $t \rightarrow \infty$  de l'énergie dynamique  $\mathcal{E}(t)$  **coïncide** avec l'énergie des états marginaux [42] : c'est la condition **de marginalité**.

Ainsi, paradoxalement, les états métastables profonds, pourtant capables de piéger le système durant un temps infini, n'interviennent pas du tout dans la dynamique de relaxation. A partir d'une condition initiale générique, le système évolue en présentant du vieillissement, et sans jamais se piéger dans aucun état métastable.

En revanche, A.BARRAT, R.BURIONI et M.MÉZARD ont montré que, préparé à partir de conditions initiales thermalisées, c'est-à-dire où l'on favorise grâce à un poids de Boltzmann  $e^{-\beta V}$  les configurations les plus profondes, le système se piègeait pour une durée infinie dans des états métastables [32], dont les caractéristiques (paramètre d'ordre  $\bar{q}$  et énergie) étaient en accord avec celles des états de champ moyen TAP [54]. Cela souligne **l'importance des conditions initiales** suivant lesquelles, soit le système évolue de façon hors-équilibre avec du vieillissement, soit le système atteint un régime stationnaire, mais dans un état «pur» TAP (brisure franche d'ergodicité).

Il est naturel de se demander dans quelle mesure le système vitreux modèle obéit à la même physique. Malheureusement, il ne semble pas facile, à température finie, de caractériser ce qui serait l'équivalent des états métastables du modèle à  $p$ -spins. A température nulle, en revanche, l'interprétation semble beaucoup plus claire :

1/ Les états métastables coïncident avec les minima locaux du potentiel désordonné  $V(\vec{x})$ .

2/ La condition de marginalité signifie que l'une des directions de courbure de la surface  $V(\vec{x})$  devient incurvée vers le bas ( $\partial^2 V / \partial x_i \partial x_j$  non définie positive).

**Organisation du chapitre** La section 4.2 explique en quoi la compréhension actuelle du mécanisme de vieillissement de champ moyen est insuffisante.

La section 4.3 expose l'essentiel des résultats obtenus par intégration numérique des équations de champ moyen, au repos, ainsi qu'en présence d'une faible force extérieure.

Dans l'approche géométrique, le premier point à vérifier, est que l'on retrouve bien, en imposant la condition de marginalité de la hessienne, la bonne valeur pour l'énergie asymptotique. C'est l'objet de la section 4.4. Cela n'est vrai en fin de compte que pour le corrélateur exponentiel  $f(Y) = \exp(-Y/\xi^2)$ .

J'introduis en section 4.5 les outils nécessaires à la description géométrique de la relaxation à température nulle, et fais une hypothèse sur la forme du gradient  $\vec{\nabla} V(\vec{x}(t))$ .

Après cela, il devient enfin possible de proposer une vision géométrique de la dynamique de vieillissement champ moyen. C'est le but des deux sections qui suivent : sont successivement analysés la brisure du théorème fluctuation dissipation (*section 4.6*), et le début du régime de vieillissement (*section 4.7*).

La dernière section (*section 4.8*) s'intéresse au régime stationnaire, «à la HORNER», en présence d'une force finie. Je fais des prédictions, en particulier pour la caractéristique force-vitesse. Le numérique va dans le sens de ces prédictions.

Il ressort de ce chapitre que la solution de vieillissement et celle de H.HORNER,

apparaissent comme complémentaires l'une de l'autre, et partagent un mécanisme de relaxation commun. Il est important de préciser ici que mon approche est indépendante de celle choisie par H.HORNER, exploitée au chapitre 3. Il s'agit donc d'une **confirmation indépendante** de l'existence d'un fluage non linéaire  $v \sim F^\epsilon$  dans la phase basse température, et de la complexe hiérarchie de temps caractéristiques qui va avec.

## 4.2 La nature du vieillissement de champ moyen

**Quel mécanisme de vieillissement ?** Il est aujourd'hui bien connu que la dynamique de champ moyen des systèmes vitreux présente du vieillissement. Historiquement, les premières tentatives phénoménologiques pour comprendre le vieillissement étaient basées sur une dynamique activée dans un espace de configuration constitué de pièges [6, 35]. Cependant, l'existence d'une dynamique non triviale à température nulle interdit tout mécanisme exclusivement basé sur «l'activation d'Arrhénius».

Récemment A. BARRAT et M. MÉZARD ont proposé un processus de relaxation qui ne «gèle» pas quand  $T \rightarrow 0$ , et vieillit. Ils considèrent une particule évoluant dans un ensemble discret de sites, dont les énergies sont distribuées aléatoirement. Les énergies de chaque site sont indépendantes et la dynamique reste stochastique, même dans la limite de température nulle.

Si la distribution des énergies des sites est non bornée inférieurement, et que le nombre de sites tend vers l'infini, la particule saute indéfiniment vers des niveaux d'énergie forcément plus bas. Au fur et à mesure que l'énergie de la particule décroît, le nombre de sites accessibles se raréfie, et la dynamique ralentit : cela induit le vieillissement [55].

Il est naturel de supposer qu'un tel mécanisme est à l'œuvre pour le système modèle à température nulle, sauf que l'énergie est cette fois bornée par  $\mathcal{E}_{dyn}$ . Comme la solution numérique des équations pour  $r, b, c$  indique une décroissance algébrique de l'énergie :  $\mathcal{E}_{dyn}(t) = \mathcal{E}_{dyn} + C_1 \cdot t^{-\kappa}$ , il semble raisonnable de chercher un mécanisme tel que l'énergie obéisse à une équation différentielle :

$$\dot{\mathcal{E}}(t) \propto -(\mathcal{E}(t) - \mathcal{E}_{dyn})^{\frac{\kappa+1}{\kappa}}. \quad (4.1)$$

$\mathcal{E}_{dyn}$  apparaît dans ce cas comme une singularité de la fonction  $t(\mathcal{E})$ , atteinte au bout d'un intervalle fini. La suite de ce chapitre montre que cette hypothèse est exacte.

**Les échelles de temps impliquées dans la dynamique hors-équilibre** Les temps de relaxation décrivant la dynamique de vieillissement du système modèle sont jusqu'à présent hors d'atteinte de la solution de champ moyen. Dans cette solution, invariante par reparamétrisation de la variable temps, les quantités à un temps (énergie, courbure) sont supposées avoir atteint leur valeur asymptotique. La connaissance du comportement asymptotique de l'équation 4.1, va donc au-delà de la solution de vieillissement, et à ma connaissance n'a pas été explorée par des moyens analytiques.

Reprenant la fonction  $\mathbf{n}(t, t')$  mesurant la brisure de la relation FD<sup>1</sup>, on peut écrire que  $\mathbf{n}$  quitte sa valeur d'équilibre 0 comme :

$$\begin{aligned}\partial_{t_w} b(t, t_w) &= (2T + \mathbf{n}) \cdot r(t, t_w) \\ \mathbf{n}(t, t_w) &= \hat{N} \left( \frac{t - t_w}{t_f(t_w)} \right).\end{aligned}\quad (4.2)$$

$t_f$  est le temps caractéristique pour la brisure de la relation FD, et dépend du temps d'attente d'une façon qui reste à déterminer. On définit de même le temps  $t_b$ , tel qu'au début du régime de vieillissement, la fonction de corrélation  $b(t, t')$  quitte sa valeur de plateau comme :

$$b(t, t_w) = \bar{q} + C_2 \cdot \left( \frac{t - t_w}{t_b(t_w)} \right) + \mathcal{O} \left( \frac{t - t_w}{t_b(t_w)} \right)^2 \quad (4.3)$$

La fonction  $h(t)$  désigne la fonction de reparamétrisation du régime de vieillissement, et on a utilisé le fait que  $\nu' = 1$ , lorsque le corrélateur  $f$  est exponentiel, à température nulle (cf équation 2.92, page 60 et référence [42]).

L'analogie avec la solution à vitesse finie, et l'argument de raccordement dans lequel on a inclus les exposants adéquats  $\nu = -0.5$ ,  $\nu' = 1$ , suggèrent que  $t_f \ll t_b$  et  $t_b = t_f^{3/2}$ , (voir page 58).

### 4.3 Les résultats numériques.

Ces résultats ont été obtenus en adaptant un programme gracieusement mis à disposition par L. CUGLIANDOLO.

Les équations du mouvement peuvent être résolues grâce à une intégration pas à pas des équations 2.60, 2.62, 2.61, page 51. Malgré un schéma d'intégration «du premier ordre» dans l'intervalle de discrétisation  $h$ , cette méthode procure des résultats très satisfaisants jusqu'à  $h = 0.1$ , ce qui permet d'atteindre des temps de l'ordre de 150. C'est suffisant pour voir apparaître les régimes asymptotiques en loi de puissance.

L'intégration des équations a été faite à  $T = 0$ , avec une longueur de corrélation  $\xi = 1$ , après vérification que les résultats étaient indépendants de  $\xi$ . La condition initiale choisie était systématiquement  $c(0, 0) = 0$ , qui correspond en fait, compte-tenu de la moyenne implicite sur les désordres gaussiens, à une distribution uniforme des condition initiales.

Les résultats provenant de l'intégration numérique des équations de champ moyen se répartissent, de façon très générale, en **quatre catégories**.

---

1. La fonction  $\mathbf{n}(t, t')$ , utilisée dans ce chapitre, et définie de façon à pouvoir prendre commodément la limite de température nulle. Elle est notée à l'aide d'un  $\mathbf{n}$  gothique pour éviter la confusion avec la fonction  $n(t, t')$  du chapitre 2.

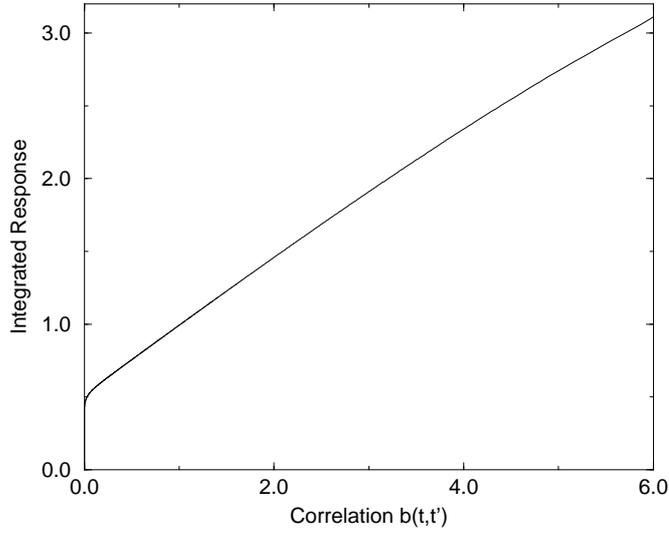


FIG. 4.1 – *La réponse intégrée vs la fonction de corrélation. Ce graphe met en évidence le paramètre  $X$  du régime de «quasi fluctuation dissipation». La courbe est faite de deux régimes linéaires, dont la pente est respectivement  $X_{FD}$  et  $X_{QFD}$ . La rupture de pente se produit pour une réponse intégrée de 0.5 et correspond au régime «plateau». La valeur de  $X$ , après un ajustement linéaire, est de l'ordre de 0.465, alors que la théorie prévoit  $1/2$ .*

**1.** Les résultats en rapport avec les prédictions de la solution analytique de vieillissement. Cela consiste tout d'abord à vérifier la validité du théorème de «Quasi Fluctuation Dissipation». On y parvient en traçant sur un même graphique, la fonction de réponse intégrée et la fonction de corrélation  $b(t, t')$ . C'est la figure 4.1.

Il est également indispensable de vérifier la valeur numérique des paramètres que prédit la théorie, comme la valeur de plateau  $\bar{q}$  (dans le cas présent, proportionnelle à la température, et donc négligeable), ou la valeur limite  $\lim_{t \rightarrow \infty} b(t, 0)$ , qui en l'absence de confinement, est infinie. La valeur limite de l'énergie  $\lim_{t \rightarrow \infty} \mathcal{E}(t) = -2$  et de la courbure  $\lim_{t \rightarrow \infty} \mathcal{M}(t) = 4$ , sont en excellent accord avec les valeurs prédites.

**2.** Les résultats allant au-delà de la solution invariante par reparamétrisation, en l'absence de toute force extérieure. Il s'agit par exemple de la transition entre le régime FD aux temps courts et le régime de vieillissement (qui peut être vu comme le régime se déroulant autour de  $b(t, t') \simeq \bar{q}$ ), et la manière précise sont le théorème FD cesse d'être vrai.

Un autre point important est la détermination précise de la fonction inconnue  $h(t)$  qui paramétrise la phase de vieillissement. Il n'est pas question ici de la déterminer directement. Néanmoins, je fais un pas dans cette direction en mesurant l'échelle de

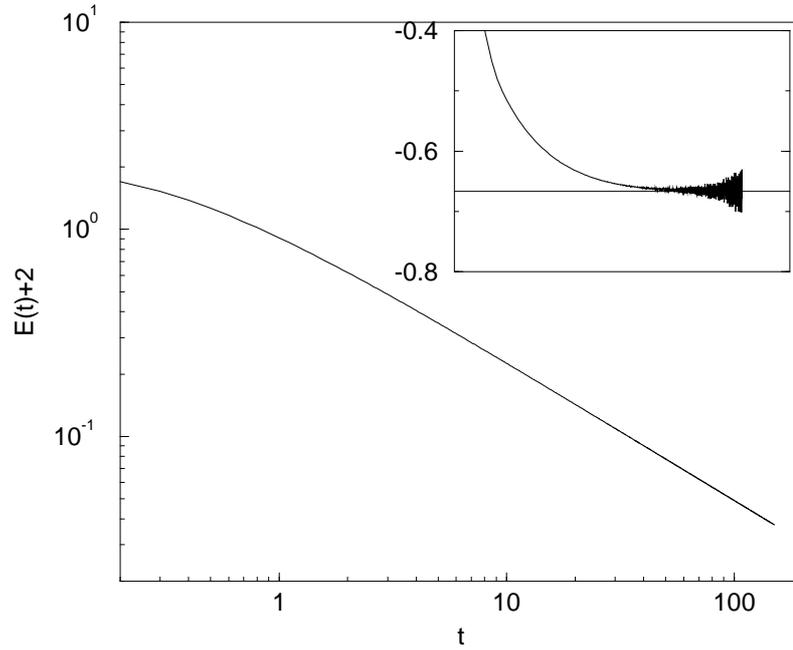


FIG. 4.2 – L'énergie dynamique fonction du temps. En ordonnée est tracée  $\mathcal{E}(t) + 2$ , ainsi que le suggère l'étude théorique. En médaillon : dérivée logarithmique de  $\mathcal{E}(t) + 2$ . Cette courbe tend très nettement vers une valeur limite comprise entre  $-0.66$  et  $-0.67$ . Cela est en faveur d'une relaxation algébrique en  $t^{-\kappa}$ ,  $\kappa = -2/3$

temps caractéristique  $t_b = h(t)/h'(t)$  comme fonction du temps<sup>2</sup>  $t$ .

Une quantité essentielle qui relève du point 2 est le taux de décroissance de l'énergie  $\mathcal{E}(t) = -2 + C_1 \cdot t^{-\kappa} + \dots$ . J'ai trouvé  $\kappa = 2/3$  avec une très bonne précision, et je pense qu'il s'agit de la valeur exacte de  $\kappa$  (voir figure 4.2).  $\kappa$  se détermine en traçant  $\log(\mathcal{E}(t) + 2)$  en fonction de  $\log(t)$ , et en calculant la dérivée logarithmique (figure 4.2).

L'équation 2.51, page 47 implique que de façon surprenante, la valeur limite  $-2$  de l'énergie provient de deux contributions égales :  $-1$  de la part du régime FD et  $-1$  de la part du régime de vieillissement. Cela nous fournit la première définition possible pour le temps caractéristique  $t_f$  supposé faire la transition entre ces deux régimes.

$$\int_{t-t_f}^t ds \, 2f'(b(t,s)) r(t,s) = -1. \quad (4.4)$$

A température nulle,  $b(t,s)$  est pratiquement égale à 0 tant que le théorème FD est

---

2. La connaissance de  $h(t)/h'(t)$  à tout instant permet en principe de remonter à la fonction  $h(t)$  complète. Ainsi un comportement  $t_b \sim t$  est équivalent à une fonction  $h(t) = t^\psi$ . Le comportement en  $t/t'$  qui en résulte est bien connu [34]. Cependant, il est difficile de trancher catégoriquement sur la base des résultats numériques obtenus.

vérifié. On en déduit une définition alternative de  $t_f$ , noté  $t'_f$  :

$$\int_{t-t'_f}^t ds r(t, s) = -\frac{1}{2f'(0)} = \frac{1}{2}. \quad (4.5)$$

Les temps  $t_f$  et  $t'_f$  sont numériquement légèrement différents, et le rapport  $t'_f/t_f$  tend asymptotiquement vers 1. Ces temps croissent algébriquement avec  $t$ , mais leur régime asymptotique n'est pas aussi bien établi que pour l'énergie. Les lois de puissance,  $t_f(t) \sim t^\alpha$ ,  $t'_f(t) \sim t^{\alpha'}$  sont montrées sur la figure 4.4. Les exposants  $\alpha, \alpha'$  sont proches de 0.62, valeur elle-même proche de  $2/3$ .

Il est possible de définir le **temps caractéristique**  $t_b$ , à partir de la réponse intégrée :

$$\int_{t-t_b}^t ds r(t, s) = \frac{A}{|f'(0)|}. \quad (4.6)$$

Le choix de  $A$  est arbitraire, mais il faut que  $t_b$  soit un point représentatif de la dynamique dans le régime de vieillissement. A chaque choix de  $A > 0.5$  correspond un temps  $t_b$  différent. Un réseau de courbes  $t_b$ , pour diverses valeurs de  $A$  est présenté sur la figure 4.3. Il semble que les  $t_b$  croissent linéairement avec le temps, et que seul leur préfacteur dépende de  $A$ . Un comportement  $t_b \sim t$  est compatible avec une fonction  $h(t) \sim t^\psi$ , ainsi que les auteurs de [42] l'avaient supposé.

A cause de la forme exponentielle du corrélateur  $f$ , il est intéressant de tracer des quantités comme  $\exp[-b(t, t_w)]$ ,  $\exp[-b(t, t_f(t))]$ . Ces fonctions sont des lois de puissances, montrant que la **fonction de corrélation**  $\mathbf{b}(\mathbf{t}, \mathbf{t}')$  évolue logarithmiquement (figure 4.5). L'exposant de  $\exp[-b(t, t_w)]$ ,  $t_w$  fixé, est proche de  $-1$  (difficile d'être précis), après un régime transitoire d'autant plus long que  $t_w$  est grand, alors que l'exposant de  $\exp[b(t, t_f(t))]$  est compris entre  $-0.6$  et  $-0.7$ , probablement  $-2/3$ , c'est à dire identique à celui ( $\kappa$ ) de l'énergie.

**3. Résultats concernant le régime de réponse linéaire, avec une faible force exercée.** Lorsque une petite force  $F \ll 1$  est appliquée à l'instant 0, on peut suivre le déplacement  $u(t)$  induit dans la direction de  $F$ . La théorie de la réponse linéaire prédit que  $u(t)$  doit être proportionnel à  $F$ , et c'est bien ce qui se produit, aux temps courts tout au moins. En revanche, comme il s'agit d'un régime de réponse linéaire autour d'un système hors d'équilibre et vieillissant, il n'y a pas de raison que  $u(t)$  soit proportionnel à  $t$ . Nous allons voir par la suite que, quelle que soit l'amplitude de la force exercée, le régime de réponse linéaire ne se produit que durant un intervalle de temps fini. Ensuite, un régime stationnaire apparaît. Ce régime de réponse linéaire peut donc être vu comme un régime transitoire précédant la mise en place du régime stationnaire (point 4).

Sur la figure 4.6 est tracé le déplacement  $u(t)$  avec un axe horizontal logarithmique. Ce graphe suggère que le comportement de  $u(t)$  est le suivant :

$$u(t) = C_3 \cdot F \cdot \ln(t). \quad (4.7)$$

**4. Le régime stationnaire.**

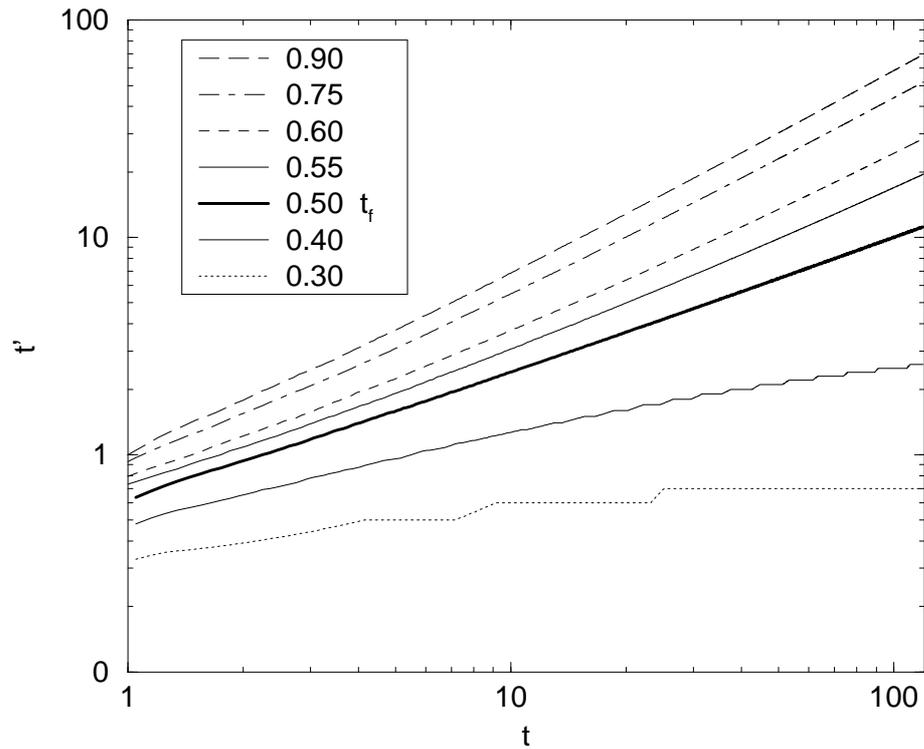


FIG. 4.3 – Le temps  $t_b$ , pour des valeurs du coefficient  $A$  allant de 0.30 à 0.90 (cf équation 4.6). Lorsque  $A = 0.5$ , la courbe n'est autre que le temps  $t_f$ . Lorsque  $A > 0.5$ , on sonde le régime de vieillissement. Toutes les courbes  $A > 0.5$  sont courbées vers le haut, et les  $t_b$  associés croissent vraisemblablement de façon linéaire, avec un préfacteur dépendant de  $A$ . Lorsque  $A < 0.5$ , on sonde le régime de temps courts, et les courbes sont tournées vers le bas. Asymptotiquement, les courbes  $A < 0.5$  doivent tendre vers une constante, dépendante de  $A$ .

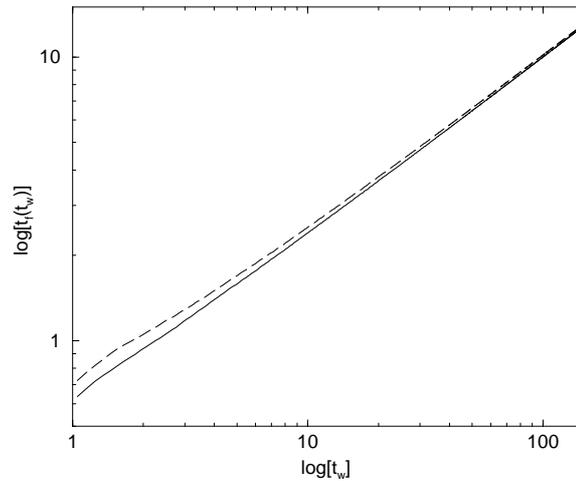


FIG. 4.4 – Les temps  $t_f$  et  $t'_f$ , équations 4.4, 4.5. L'aspect irrégulier provient de la discrétisation des temps, et empêche d'obtenir une valeur très précise pour les exposants de croissance  $\alpha$ , et  $\alpha'$ , ici égaux à 0.62 et 0.63, à comparer avec la prédiction  $2/3$ .

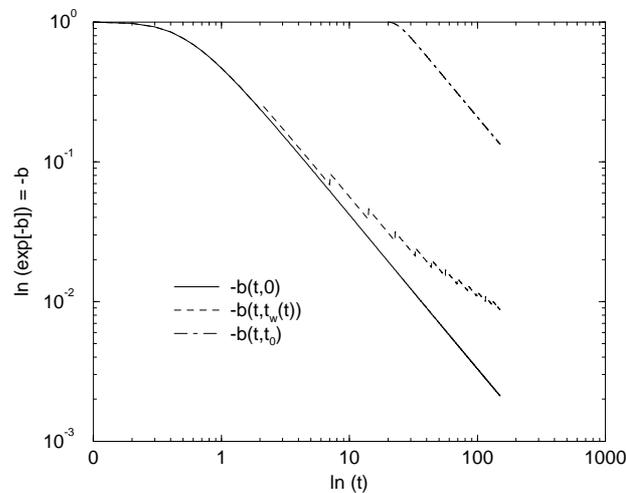


FIG. 4.5 – Les lignes régulières correspondent respectivement à  $\exp[-b(t,0)]$  et  $\exp[-b(t,\theta)]$ , où  $\theta$  est un temps arbitraire. La ligne irrégulière montre  $\exp[-b(t,t_p(t))]$ . Cette fonction décroît avec l'exposant  $-0.62$  proche de  $-2/3$ . La forme hachée de cette courbe est un artefact de la méthode utilisée pour extraire  $t_p(t)$ . Cela reflète la discrétisation des temps utilisée dans l'intégration des équations.

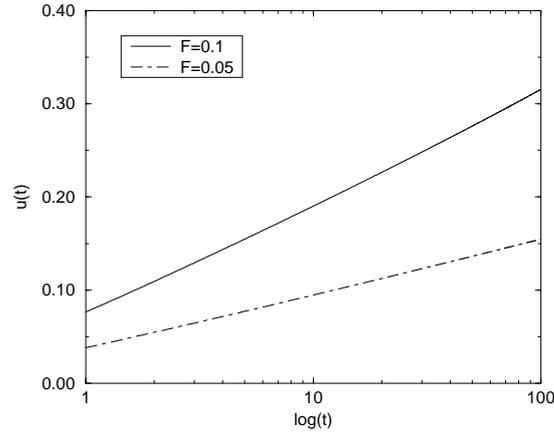


FIG. 4.6 – Le déplacement  $u(t)$  en fonction de  $\log(t)$  pendant le régime transitoire. Les courbes paraissent parfaitement linéaires. Les deux courbes correspondent à une force  $F = 0.1$  et  $F = 0.05$  respectivement. On peut vérifier que le déplacement est linéaire dans la force appliquée.

Un régime stationnaire succède au régime transitoire. Le régime stationnaire marque donc la fin du régime de réponse linéaire autour de la solution de vieillissement.

Il est caractérisé par un déplacement  $u(t)$  proportionnel au temps  $t$ , ce qui permet de définir sans ambiguïté une vitesse moyenne  $v$ . L'énergie dynamique  $\mathcal{E}(t)$  atteint une valeur limite, fonction de  $F$ , supérieure à celle ( $-2$ ) de la situation «au repos», force  $F$  nulle. La décroissance de l'énergie vers sa nouvelle valeur limite est, semble-t-il, exponentiellement rapide.

Le temps caractéristique  $t_F$  nécessaire pour atteindre ce régime stationnaire dépend de la force extérieure  $F$ , et semble diverger lorsque  $F \rightarrow 0$ . Limité, numériquement, dans la possibilité d'atteindre des temps très longs, il faut appliquer une force supérieure à une valeur de l'ordre de 0.25 pour apercevoir le régime stationnaire. Si  $F < 0.25$ , on n'obtient que le régime transitoire.

Les résultats concernant le régime stationnaire sont détaillés dans l'avant dernière section 4.8, accompagnés de prédictions théoriques concernant la caractéristique force vitesse  $v(F)$  et le temps caractéristique  $t_F$ .

## 4.4 La spécificité du corrélateur exponentiel.

**La propriété de marginalité** J'essaie de transposer au système modèle, des idées qui se sont révélées fructueuses dans le cas du verre  $p$ -spin [42].

Voici comment ces idées s'adaptent au système modèle, à température nulle. Le potentiel aléatoire possède un très grand nombre de points stationnaires  $\vec{\nabla} V(\vec{x}^{(\mu)}) = \vec{0}$ .

Ces points stationnaires sont caractérisés par une énergie intensive  $\mathcal{E}^{(\mu)} = N^{-1}V(\vec{x}^{(\mu)})$ . Alors, la limite de dimension infinie implique que, une fois fixée l'énergie  $\mathcal{E}^{(\mu)}$ , le spectre de la matrice hessienne  $\mathcal{H}_{ij}^{(\mu)} = \partial^2 V(\vec{x}^{(\mu)})/\partial x_j \partial x_k$  est «complètement déterminé», à des fluctuations rares près. Ainsi  $\lambda_{min}^{(\mu)}$ , la plus petite des valeurs propres de  $\mathcal{H}_{ij}^{(\mu)}$  est fixée par l'équation :

$$\lambda_{min}^{(\mu)} = -C_4 \cdot (\mathcal{E}^{(\mu)} - \mathcal{E}_{geom}), \quad (4.8)$$

où  $C_4$  est une constante positive, que je détermine au paragraphe suivant. Les fluctuations  $\Delta\lambda_{min}^{(\mu)}$  autour de la valeur la plus probable décroissent très vite, comme  $\exp[-C^{ste} \cdot N \cdot (\Delta\lambda_{min}^{(\mu)})^2]$ , soit des fluctuations  $\mathcal{O}(N^{-1/2})$  autour de cette valeur la plus probable.

$\mathcal{E}_{geom}$  est l'énergie caractéristique, où, selon l'approche géométrique, doivent se trouver les points stationnaires marginalement stables. Cette énergie devrait coïncider avec l'énergie dynamique limite  $\mathcal{E}_{dyn} = \lim_{t \rightarrow \infty} \mathcal{E}(t)$ . Le paragraphe suivant montre que c'est seulement dans le cas d'un corrélateur exponentiel  $f(Y) = \exp(-Y)$  que  $\mathcal{E}_{geom} = \mathcal{E}_{dyn}$ . Alors, en imposant la condition de marginalité, on retrouve la valeur de l'énergie limite  $\mathcal{E}_{dyn}$ .

Si  $\mathcal{E}_{geom} = \mathcal{E}_{dyn}$  il est possible de proposer un mécanisme qualitatif pour le vieillissement de champ moyen [52]. Pour tout temps intervalle de  $t$  fini, le système est supposé se trouver proche d'un point critique du potentiel possédant un nombre, extensif, de l'ordre de  $N(\mathcal{E}(t) - \mathcal{E}_{dyn})^{3/2}$  directions à rayon de courbure négatif. Il n'y a pas d'arguments évident permettant de comprendre ce qui empêche la particule de tomber au fond d'un minimum local du potentiel. L'explication avancée par les auteurs de la référence [52] est qu'en dimension infinie, l'immense majorité des points –au sens de la théorie de la mesure– se trouve concentrée au voisinage des zones frontières séparant les différents bassins d'attraction du potentiel, où le gradient est faible, et non à l'intérieur de ces bassins d'attraction, là où le gradient est significatif. Lachée en un point générique  $\vec{x}(t=0)$ , la particule met un temps infini à atteindre la valeur de seuil  $\mathcal{E}_{dyn}$ , et ne tombe pas plus bas.

Voici un autre élément permettant de comprendre pourquoi la particule ne doit pas descendre plus bas que  $\mathcal{E}_{geom}$ . A température nulle, la particule doit terminer sa course au fond d'un vrai minimum du potentiel. La probabilité pour un vrai minimum du potentiel d'avoir une énergie  $\mathcal{E} < \mathcal{E}_{geom}$  décroît très rapidement (exponentiellement), proportionnelle à  $\exp[N \cdot C^{ste} \cdot (\mathcal{E} - \mathcal{E}_{geom})]$ , où intervient une constante d'ordre 1. Supposons que la particule choisisse au hasard le minimum dans lequel elle finira de relaxer. Cette opération est répétée un grand nombre de fois, si bien qu'on trouve une énergie de piégeage égale, en moyenne, à  $\mathcal{E}_{geom} - \mathcal{O}(N^{-1/2})$ , qui est l'énergie de l'écrasante majorité des vrais minima. Notons que, si ce raisonnement suffit à expliquer pourquoi la particule ne descend pas en dessous de l'énergie de seuil, il est ne permet pas d'expliquer pourquoi la différence  $\mathcal{E}(t) - \mathcal{E}_{geom}$  reste finie, d'ordre 1, pour tout temps  $t$  fini.

Enfin, lorsque le corrélateur  $f(Y) = 2/(1-\gamma)(1+Y)^{(1-\gamma)/2}$ , est algébrique,  $\mathcal{E}_{geom} \neq \mathcal{E}_{dyn}$ . Une **approche géométrique naïve** ne permet pas d'interpréter la relaxation

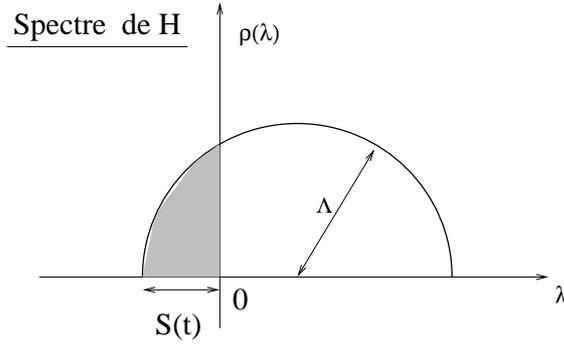


FIG. 4.7 – La distribution des valeurs propres est un demi-cercle de rayon  $\Lambda = 4\sqrt{f''(0)}$  décalé de l'origine d'une quantité  $S(t)$  (équation 4.14). Par commodité on notera  $N\rho(\lambda)d\lambda$  le nombre de valeurs propres comprises entre  $\lambda - S(t)$  et  $\lambda - S(t) + d\lambda$ .  $\rho(\lambda)$  est à support compact :  $[0, 2\Lambda]$ .

de tels systèmes.

**Preuve de l'importance du corrélateur** Ce paragraphe rend plus explicite le lien entre le spectre de  $\mathcal{H}_{ij}$  et l'énergie  $\mathcal{E}$ . Je montre que l'approche géométrique conduit à la valeur correcte pour le paramètre d'ordre  $\bar{q}/T$ , la courbure (cf page 47)  $\lim_{t \rightarrow \infty} \mathcal{M}(t)$ , mais pas pour l'énergie  $\lim_{t \rightarrow \infty} \mathcal{E}(t)$ , excepté si le corrélateur est algébrique.

En l'absence de confinement quadratique, un point  $\vec{x}$  a une énergie  $V(\vec{x})$  et sa hessienne est simplement :

$$\mathcal{H}_{ij}(t) = \partial_{ij}^2 V(\vec{x}(t)), \quad (4.9)$$

où  $\partial_j$  signifie  $\partial/\partial x_j$ . Les  $N(N-1)/2$  nombres  $\partial_{ij}^2 V(\vec{x})$ ,  $i \neq j$  sont distribués de façon gaussienne, avec  $\overline{\partial_{ij}^2 V} = 0$ , mais ne sont pas tous statistiquement indépendants. Toutes les variances se déduisent du corrélateur  $f(X)$ , d'où :

$$\begin{aligned} \overline{(\partial_{ij}^2 V(x))^2} &= 4f''(0)/N, \\ \overline{\partial_{ij}^2 V(x)\partial_{kl}^2 V(x)} &= \mathcal{O}\left(\frac{1}{N^2}\right), \text{ sauf pour } i=k; j=l \text{ ou } i=l; j=k. \end{aligned} \quad (4.10)$$

Comme  $N$  va tendre vers l'infini, on ne garde que l'ordre dominant en  $1/N$ , et les termes hors diagonaux de  $\mathcal{H}_{ij}$  peuvent être considérés comme statistiquement indépendants entre eux, et indépendants aussi de la valeur de l'énergie  $V(\vec{x})$  en ce point.

Inversement, les éléments diagonaux  $\partial_{ii}^2 V(\vec{x})$  sont fortement corrélés entre eux et avec  $V(\vec{x})$ . La matrice des variances  $J_{\alpha\beta}$  se définit par :

$$\begin{aligned} J_{00} &= \overline{\left(\frac{V(x(t))}{N}\right)^2}, \\ J_{0i} &= \overline{\frac{V(x(t))}{N} \partial_{ii} V(x(t))}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} J_{ii} &= \overline{(\partial_i V(x(t)))^2}, \\ J_{ij} &= \overline{\partial_i V(x(t)) \partial_j V(x(t))}. \end{aligned} \quad (4.11)$$

Le potentiel à été remis à l'échelle en  $\mathcal{E} \equiv V/N$ . Les éléments de matrices sont égaux à :

$$J_{00} = f(0)/N; \quad J_{0i} = 2f'(0)/N; \quad J_{ii} = 12f''(0)/N; \quad J_{ij} = 4f''(0)/N. \quad (4.12)$$

L'énergie  $V(\vec{x}(t))$ , négative et extensive ( $\mathcal{O}(N)$ ), confère aux éléments diagonaux une valeur positive, d'ordre 1, à cause de la corrélation  $J_{0i}$ . La preuve en est donnée dans l'appendice A.1. Plus précisément,

$$\partial_i V(x) = \frac{2f'(0)}{f(0)} \frac{V(x)}{N} + \mathcal{O}(1/\sqrt{N}). \quad (4.13)$$

La hessienne  $\mathcal{H}_{ij}$  se décompose en une partie hors-diagonale  $\mathcal{H}_{ij}^{off}$ , composée d'éléments de matrice statistiquement indépendants, et d'une partie diagonale proportionnelle à l'identité. Le résultat classique de Wigner s'applique et le spectre de  $\mathcal{H}_{ij}^{off}$  a une forme semi-circulaire centrée de rayon  $\Lambda = 4\sqrt{f''(0)}$ .

Ce demi-cercle est décalé vers la droite d'une quantité proportionnelle à l'énergie  $\mathcal{E} = N^{-1} \cdot V(\vec{x})$ . Ce décalage est décrit par un paramètre  $S$ , de sorte que la plus faible des valeurs propres  $\lambda_{min}$  de  $\mathcal{H}_{ij}$  soit exactement égale à  $-S$ . Le paramètre  $S$  devient, lorsque la particule se déplace, une fonction de la variable de temps  $t$ . Le résultat essentiel de cette section est donc le suivant (*voir aussi l'illustration 4.7*) :

$$S(t) = \Lambda - \frac{2f'(0)}{f(0)} \cdot \mathcal{E}(t), \quad (4.14)$$

qui mène à la «densité d'état dépendant du temps» :

$$\rho(\lambda)|_{\mathcal{E}(t)} = \left( \frac{2}{\pi\Lambda^2} \right) \sqrt{(\lambda + S(t))(2\Lambda - S(t) - \lambda)} \quad (4.15)$$

La condition de marginalité est par définition équivalente à  $S \equiv 0$ . On en déduit «l'énergie géométrique» que possèdent la très grande majorité des points stationnaires marginaux :

$$\mathcal{E}_{geom} = 2 \frac{\sqrt{f''(0)f(0)}}{f'(0)}, \quad (4.16)$$

et la courbure géométrique  $\mathcal{M}_{geom}$  :

$$\begin{aligned} \mathcal{M}_{geom} &= \int d\lambda \lambda \rho(\lambda), \\ &= 4\sqrt{f''(0)}. \end{aligned} \quad (4.17)$$

Considérons le système dans sa limite de basse température, après l'avoir laissé évoluer durant un temps  $t \gg 1$ . Le système n'est donc pas à l'équilibre thermodynamique,

qu'il n'atteint jamais, mais dans un état partiellement thermalisé. La limite des faibles températures nous donne le droit de développer au second ordre le potentiel :  $V(\vec{x}) = V(\vec{x}_0) + \sum_i \lambda_i (x_i - x_{i0})^2$ , où les courbures  $\lambda_i$  sont distribuées suivant la densité  $\rho(\lambda)|_{S=0}$  (équation 4.15). Tout en étant en train d'évoluer le long de quelques rares directions plates ou descendantes (ce qui cause le vieillissement), le système possède un très grand nombre de directions propres, à courbure  $\lambda_i$  positive, thermalisées. On en déduit le paramètre d'ordre :

$$\begin{aligned} \bar{q}_{geom} &= \int_0^{8\sqrt{f''(0)}} d\lambda \frac{2T}{\lambda} \rho(\lambda)|_{-2}, \\ &= \frac{T}{\sqrt{f''(0)}}. \end{aligned} \quad (4.18)$$

Comparons maintenant ces trois quantités aux prédictions de la théorie de champ moyen dynamique, dans la limite de température nulle [42].

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \mathcal{E}(t) = \frac{f'(0)}{\sqrt{f''(0)}} + \frac{f(0)\sqrt{f''(0)}}{f'(0)}, \quad (4.19)$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \mathcal{M}(t) = 4\sqrt{f''(0)}, \quad (4.20)$$

$$\bar{q} = \frac{T}{\sqrt{f''(0)}}. \quad (4.21)$$

L'accord est bon en ce qui concerne la courbure et  $\bar{q}$ , mais les énergies géométrique et dynamique diffèrent. Dans le cas algébrique,  $\mathcal{E}_{dyn} < \mathcal{E}_{geom} < 0$ . La valeur réelle de l'énergie dynamique est plus basse que ne le prédit l'analyse géométrique. Cela signifie que la particule sélectionne un sous-ensemble de points marginaux dotés d'une énergie  $\mathcal{E}_{dyn}$ , alors que l'écrasante majorité des points marginaux, possède une énergie  $\mathcal{E}_{geom}$ . La différence provient probablement d'un effet de corrélation le long de la trajectoire de la particule, entre l'instant  $t = 0$  et l'instant  $t = \infty$  (voir illustration 4.8). La différence  $\mathcal{E}_{geom} - \mathcal{E}_{dyn}$  s'annule lorsque l'exposant  $\gamma$  du corrélateur tend vers l'infini.

Une condition nécessaire et suffisante pour avoir  $\mathcal{E}_{geom} = \mathcal{E}_{dyn}$  est  $f(0)f'''(0) = f'(0)^2$ , remplie par les corrélateurs exponentiels. Dans ce cas, une simple lecture des équations de définition 2.51 et 2.52, page 47 montre qu'à tout instant, courbure  $\mathcal{M}(t)$  et énergie  $\mathcal{E}(t)$  sont proportionnelles, avec un rapport  $2f'(B(t))/f(B(t)) = 2f'(0)/f(0)$ , indépendant du temps.

Le système modèle, avec corrélateur exponentiel, apparaît comme un modèle particulièrement favorable, pour lequel l'approche géométrique donne des résultats raisonnables. Le but des sections suivantes est de montrer que l'on peut, sur la base d'un raisonnement géométrique, rendre compte de l'essentiel de la dynamique à température nulle : exposants, vieillissement, friction avec force extérieure. C'est aussi pour cette raison que je me suis restreint au corrélateur exponentiel  $f(Y) = \exp(-Y)$  dans l'exposé des résultats numériques (section 4.3).

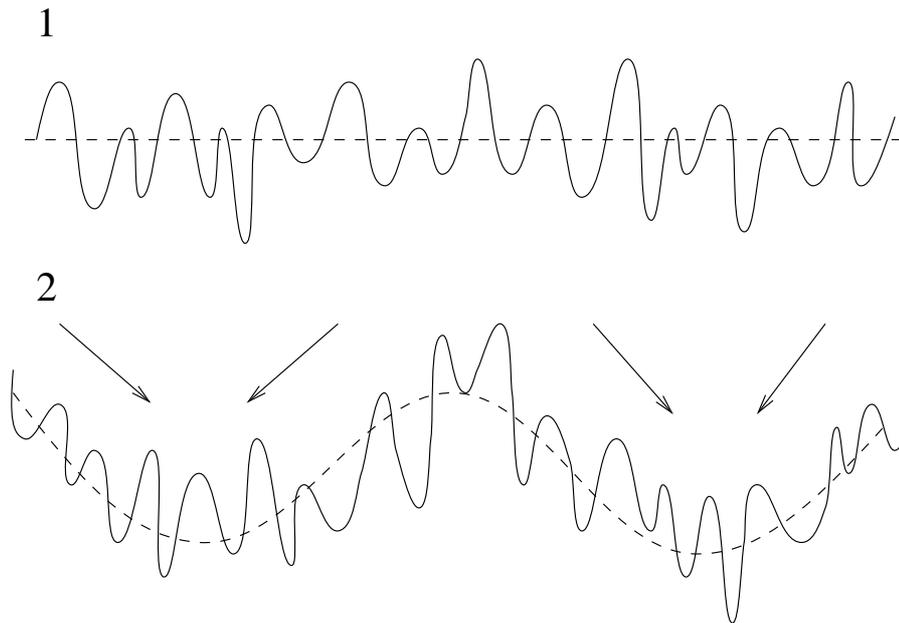


FIG. 4.8 – Ce schéma illustre ce que pourrait être la différence entre corrélateur exponentiel (1) et algébrique (2). Dans le premier cas, le potentiel est très peu corrélé spatialement, et il n’y a pas de région privilégiée. Dans le second cas, qui dit corrélateur algébrique, dit «invariance d’échelle». Le potentiel possède simultanément des structures à grande échelle (le pointillé), et des structures beaucoup plus fines. On peut penser que les structures de grande taille concentrent (flèches) la probabilité de présence vers des régions profondes du paysage d’énergie qui ne sont pas représentatives. Cela expliquerait pourquoi l’énergie  $\mathcal{E}_{\text{geom}}$  est plus profonde que  $\mathcal{E}_{\text{dyn}}$ .

Auparavant, il est encore nécessaire de présenter des outils spécifiques, pour décrire efficacement la dynamique de gradient. De tels outils ont été introduits par J.KURCHAN et L.LALOUX [52], comme par exemple la projection du gradient dans le repère propre de la hessienne. La section suivante étend leurs résultats, et en présente de nouveaux, très importants.

## 4.5 L'évolution du gradient au cours du temps.

Dans cette section, j'obtiens des résultats exacts à température nulle sur la dépendance temporelle du gradient. Une hypothèse raisonnable d'autosimilarité permet ensuite d'obtenir une forme d'échelle pour la distribution des coordonnées du gradient, projetées sur les directions propres de la matrice hessienne.

**L'environnement local de la particule : un repère mobile** Le potentiel  $V$  se développe au deuxième ordre autour de la position de la particule  $\vec{x}(t)$ .

$$\mathbf{Q}(\vec{x}) = V(\vec{x}(t)) + \sum_i (x_i - x_i(t)) \cdot \partial_i V(x(t)) + \frac{1}{2} \sum_{ij} \partial_{ij} V(x(t)) (x_i - x_i(t))(x_j - x_j(t)), \quad (4.22)$$

On peut définir un repère orthonormé de vecteurs propres  $\{\vec{e}_{\lambda_i}(t)\}$  de  $\mathbf{Q}$ , dans lequel la hessienne  $\mathcal{H}_{ij} = \partial_{ij} V(\vec{x}(t))$  est diagonale. Les  $\lambda_i$  appartiennent l'intervalle (indépendant du temps)  $[0, 2\Lambda]$ , tandis que la valeur propre de  $\mathbf{Q}$  correspondante est juste  $\lambda_i - S(t)$ .

Je suppose que l'ensemble des vecteurs  $\{\vec{e}_{\lambda_i}\}$  évolue de façon régulière et continue avec le temps, même si deux valeurs propres viennent à se croiser. Cela définit un référentiel mobile, dans lequel le gradient peut être projeté :

$$-\vec{\nabla} V(x(t)) = \sum_i \gamma_i(t) \vec{e}_{\lambda_i}(t). \quad (4.23)$$

Il est raisonnable de penser que les coordonnées  $\gamma_i(t)$  sont, en fait, aléatoires, même à température nulle. En premier lieu, cet «aléatoire» reflète la moyenne sur les conditions initiales distribuées, a priori, uniformément. Ensuite, ce référentiel mobile tourne sur lui-même, probablement de façon chaotique, de la même façon, par exemple que pour le modèle  $p = 3$  sphérique [52]. Cela diffère en revanche du modèle  $p = 2$  sphérique, où la hessienne a des vecteurs propres indépendants du temps [56, 57]. Le comportement diffusif  $b(t, t') = \bar{q} + [(t - t')/t_b]^{\nu_1}$ , au commencement du régime de vieillissement, est une preuve indirecte que les directions descendantes ne peuvent rester fixes dans le temps<sup>3</sup>.

Le signe lui-même des coordonnées  $\gamma_i(t)$  est arbitraire, car il dépend de la définition du repère, qui est invariant sous toutes les réflexions  $\vec{e}_{\lambda_i} \longleftrightarrow -\vec{e}_{\lambda_i}$ .

---

3. On peut définir une connection, au sens de la géométrie différentielle, exprimant la façon dont les vecteurs propres évoluent au cours du temps.  $\vec{e}_{\lambda_i}(t + \delta t) \cdot \vec{e}_{\lambda_j}(t) = 1 - \delta t \sum_k \gamma_k(t) \Gamma_{jk}^i(t)$ .

On peut donc considérer  $\gamma_i^2(t)$  plutôt que  $\gamma_i(t)$ . La dépendance dans l'indice  $i$ , donne beaucoup d'importance à la façon dont sont énumérées les directions propres de  $\mathcal{H}$ . Or, au cours de la relaxation, et à cause de la rotation du repère, chaque coordonnée  $\gamma_i(t)$  se répartit sur les  $N - 1$  autres directions. Sur la base de l'intuition physique, je propose de considérer la moyenne locale  $[\gamma_i^2(t)]$ , obtenue en moyennant  $\gamma_i^2(t)$  sur les quelques  $\sqrt{N}$  indices  $j$  tels que  $\lambda_i - 1/\sqrt{N} < \lambda_j < \lambda_i + 1/\sqrt{N}$ . Cela est possible parce que l'espacement moyen entre les valeurs propres  $\lambda_j$  est  $\mathcal{O}(N^{-1})$ . La fonction :

$$g(\lambda_i, t) = [\gamma_i(t)^2], \quad (4.24)$$

est l'**objet central de cette section**.  $g(\lambda, t)$  est la moyenne du carré des coordonnées du gradient, dans le référentiel propre de la hessienne. Il est dorénavant possible d'oublier l'indice  $j$ , car  $g(\lambda, t)$  ne dépend que de la valeur propre  $\lambda$ . Dans cette «limite continue», les deux premières dérivées de l'énergie s'expriment grace à la densité d'états  $\rho(\lambda)$ .

$$\begin{aligned} \dot{\mathcal{E}}(t) &= - \sum_i \partial_i V(x(t)) \cdot \partial_i (V(x(t))), \\ &= - \int d\lambda \rho(\lambda) g(\lambda, t). \end{aligned} \quad (4.25)$$

$$\begin{aligned} \ddot{\mathcal{E}}(t) &= \sum_{ij} \partial_j V(x(t)) \cdot \partial_{ij} V(x(t)) \cdot \partial_i V(x(t)), \\ &= \int d\lambda \rho(\lambda) (\lambda - S(t)) g(\lambda, t). \end{aligned} \quad (4.26)$$

Comme souligné en référence [52], et à cause de la décroissance algébrique de l'énergie  $\mathcal{E}(t) = -2 + C_1 \cdot t^{-\kappa}$ , le rapport  $\ddot{\mathcal{E}}(t)/\dot{\mathcal{E}}(t)$  tend vers  $1/t$ . Or, d'après la section 4.3, nous savons que  $S(t) \sim t^{-0.66}$ , ce qui implique  $\ddot{\mathcal{E}}(t) \ll S(t)$ , et donc :

$$\int d\lambda \rho(\lambda) \lambda \cdot g(\lambda, t) = \ddot{\mathcal{E}}(t) + S(t) \int d\lambda \rho(\lambda) g(\lambda, t), \quad (4.27)$$

$$\simeq S(t) \int d\lambda \rho(\lambda) g(\lambda, t). \quad (4.28)$$

La décroissance algébrique des observables à un temps, suggère de rechercher  $g(\lambda, t)$ , aux temps longs, sous une forme auto-similaire. Le premier moment de  $g(\lambda, t)$  vis-à-vis de la distribution  $\rho(\lambda)$  est simplement  $S(t)$ . Je propose donc pour le gradient la forme auto-similaire suivante, valide pour  $t \rightarrow \infty$  et  $T = 0$  :

$$g(\lambda, t) = \Gamma(t) \hat{G} \left( \frac{\lambda}{S(t)} \right), \quad (4.29)$$

et qui conduit naturellement à une décroissance en loi de puissance de l'énergie. La connaissance des autres moments de  $g$  serait très utile pour confirmer cette forme d'échelle, mais malheureusement, ils sont très difficiles à calculer et ne sont plus donnés par les dérivées successives de l'énergie. La forme d'échelle 4.29 est illustrée sur la figure 4.9.

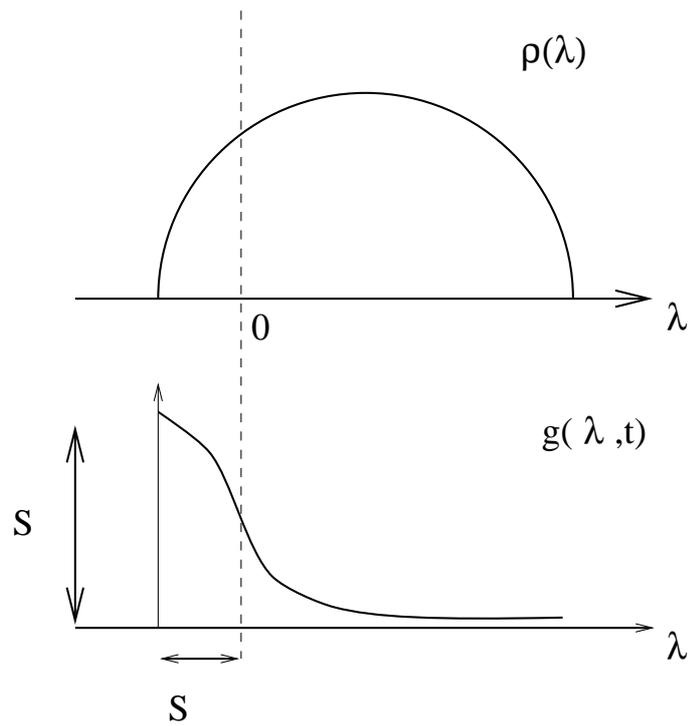


FIG. 4.9 – Cette figure illustre la forme d'échelle 4.29. Le demi-cercle du haut est la densité de valeurs propres de la forme quadratique  $\mathbf{Q}$ , 4.22. La courbe du bas représente la probable distribution  $g(\lambda, t)$ , de hauteur  $\Gamma(t)$  et largeur  $S(t)$ . La dynamique implique  $\Gamma(t) \sim S(t)$ .



FIG. 4.10 – Si  $\vec{w}(t)$  est le vecteur unitaire de la trajectoire, colinéaire à  $-\vec{\nabla}V(\vec{x}(t))$ , alors le vecteur dérivé  $d\vec{w}/dt$  donne une estimation du temps nécessaire à la trajectoire pour perdre la mémoire de son orientation. Ce temps caractéristique est défini par  $\|\vec{w}(t + t_{bal}) - \vec{w}(t)\| \sim 1 \sim t_{bal} \cdot \|d\vec{w}/dt\|$ , soit  $t_{bal} \sim S(t)^{-1}$

Au fur et à mesure que le temps croît, seules les plus petites valeurs propres  $\lambda$  gardent de l'importance (en effet  $S(t)$  tend vers 0), et la densité  $\rho(\lambda)$  peut être approchée par son équivalent en zéro :  $\pi^{-1}(2/\Lambda)^{3/2}\sqrt{\lambda}$ . Dans cette limite, le taux de perte d'énergie est :

$$\begin{aligned} \dot{\mathcal{E}}(t) &\sim -\Gamma(t) \cdot S(t)^{3/2}, \\ &\sim \dot{S}(t). \end{aligned} \quad (4.30)$$

La connaissance de l'exposant  $\kappa$  fixe le préfacteur sans aucune ambiguïté. Si l'énergie décroît comme  $t^{-2/3}$ , alors le préfacteur  $\Gamma(t)$  de la distribution 4.29 est proportionnel à  $S(t)$ . Le taux de perte d'énergie devient :

$$\dot{\mathcal{E}}(t) \sim -S^{5/2}. \quad (4.31)$$

**Le taux de rotation du gradient** La dernière quantité importante à calculer est le taux de rotation du gradient  $-\vec{\nabla}V(\vec{x})$ , qui donne des informations sur le support géométrique de la trajectoire  $\vec{x}(t)$  (voir figure 4.10).

$$\begin{aligned} \left( \frac{d\vec{\nabla}V(\vec{x}(t))}{dt} \right)^2 &= \sum_i \left[ \sum_j \partial_j V(\vec{x}(t)) \partial_{ij} V(\vec{x}(t)) \right] \cdot \left[ \sum_k \partial_k V(\vec{x}(t)) \partial_{ik} V(\vec{x}(t)) \right], \\ &= \sum_{i,j,k} \partial_j V \partial_{ji} V \partial_{ik} V \partial_k V, \\ &= \int d\lambda \rho(\lambda) (\lambda - S(t))^2 g(\lambda, t). \end{aligned} \quad (4.32)$$

Avec la forme d'échelle 4.29, le membre de droite est d'ordre  $\Gamma(t) \cdot S(t)^{7/2}$ . D'autre part, il est possible de décomposer le gradient en un vecteur unitaire  $\vec{w}(t)$  et une norme  $M(t)$  :  $-\vec{\nabla}V(\vec{x}(t)) = M(t) \cdot \vec{w}(t)$ . La norme  $M(t)$  est égale à  $(-\dot{\mathcal{E}}(t))^{1/2}$ . Cela donne lieu à l'identité suivante :

$$\left( \frac{d\vec{\nabla}V(x(t))}{dt} \right)^2 = \dot{M}(t)^2 + M(t)^2 (\dot{\vec{w}}(t) \cdot \dot{\vec{w}}(t)). \quad (4.33)$$

Cette somme est dominée par  $M(t)^2 \cdot (d\vec{w}/dt)^2$ , avec de plus  $M(t)^2 \sim \Gamma(t) \cdot S(t)^{3/2}$ . Le vecteur unitaire tourne, indépendamment de la valeur du coefficient  $\Gamma(t)$ , à un rythme  $\|d\vec{w}(t)/dt\| \sim S(t)$ . On s'attend à ce que le vecteur unitaire  $\vec{w}(t)$  ait changé son orientation après un temps typique  $S^{-1}(t)$ . Cela a une grande importance dans les sections suivantes.

Finalement, supposons qu'une température faible,  $T \ll 1$ , soit présente. La distribution ci-dessus doit alors prendre en compte la thermalisation partielle le long des directions à courbure positive. La distribution  $g(\lambda, t)$  acquiert donc une queue en  $T/\lambda$ , pour  $\lambda/S(t) \gg 1$ .

## 4.6 La relaxation dans un potentiel quadratique simple

J'étudie la dynamique de relaxation dans un potentiel quadratique semblable à celui décrit à la page 102, mais constant dans le temps. Le mouvement de diffusion dans un puits de potentiel quadratique, se calcule aisément, que le potentiel soit tourné vers le haut (Ornstein-Uhlenbeck) ou vers le bas [58]. Une illustration du problème étudié dans ce chapitre est donnée en figure 4.11.

Le but de cette section est de montrer que le temps  $t_f$  de brisure du théorème fluctuation-dissipation est de l'ordre de  $S^{-1}$ .

**Une relaxation sur des paraboles renversées.** Le potentiel est supposé statique et toute dépendance temporelle dans le décalage  $S$  est négligée ( $S(t) \rightarrow S$ ). On définit le jeu de coordonnées  $\{y_i\}$  :

$$\mathbf{Q}(y) = \frac{1}{2} \sum_i (\lambda_i - S) \cdot y_i^2 \quad (4.34)$$

Le but de cette section est de montrer que lorsqu'une particule diffuse dans un tel potentiel, un temps caractéristique  $t_f$  d'ordre  $S^{-1}$  apparaît. Le théorème fluctuation-dissipation est **presque exact jusqu'à  $t_f$ , et n'est plus vérifié ensuite.**

Dans ce qui suit, le centre du potentiel quadratique  $\mathbf{Q}$ ,  $\{y_i = 0\}$ , n'a rien à voir avec le centre  $\{x_i = 0\}$  des coordonnées d'origine. On introduit la moyenne quadratique  $\chi(\lambda, t) = \langle y_i^2(t) \rangle$  reliée de près à la distribution des coordonnées du gradient  $\gamma_i = (\lambda_i - S) \cdot y_i(t)$  :

$$\chi(\lambda, t) = \frac{g(\lambda, t)}{(\lambda - S)^2} \quad (4.35)$$

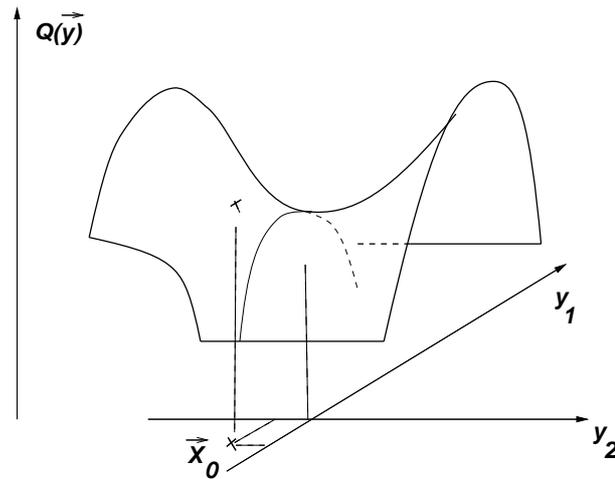


FIG. 4.11 – Le processus de diffusion sur une surface en selle de cheval s'intègre facilement, surtout si l'on se restreint à l'évolution du premier moment  $\langle \vec{x}(t) \rangle$  et des seconds moments  $\langle \vec{x}(t) \cdot \vec{x}(t') \rangle$ . Le but de la section 4 est de déterminer l'instant à partir duquel le théorème fluctuation dissipation est brisé, dans le cas  $N$ -dimensionnel, et avec une distribution des courbures en demi-cercle. Lorsque les conditions initiales  $\vec{X}_0$  de la diffusion sont distribuées suivant la loi d'échelle 4.29, le temps caractéristique  $t_f$  est proportionnel à  $S^{-1}$ .

La particule diffuse entre l'instant  $t'$  (condition initiale) l'instant  $t$ .  $\chi(\lambda, t')$  et  $g(\lambda, t')$  décrivent la distribution des conditions initiales.

Je réintroduis **par souci de généralité, la température  $T$** . La particule obéit à l'équation de Langevin habituelle :

$$\frac{dy_i}{dt}(t) = -(\lambda_i - S) \cdot y_i(t) + \zeta_i(t), \quad \langle \zeta_i(t) \zeta_j(t') \rangle = 2T \delta_{ij} \delta(t - t'),$$

dont la solution est :

$$y_i(t) = y_i(t') e^{-(\lambda_i - S)(t - t')} + \int_{t'}^t ds \zeta_i(s) e^{-(\lambda_i - S)(t - s)}. \quad (4.36)$$

La loi d'évolution de  $\chi$  (et de  $g$ ) est :

$$\chi(\lambda, t) = \chi(\lambda, t') e^{-2(\lambda - S)(t - t')} + \frac{T}{\lambda - S} (1 - e^{-2(\lambda - S)(t - t')}). \quad (4.37)$$

On définit les fonctions de réponse  $r(t, t') = 1/N \sum \delta \langle y_i(t) \rangle / \delta \zeta(t')$ , et de corrélation  $b(t, t') = 1/N \sum \langle (y_i(t) - y_i(t'))^2 \rangle$ , qui deviennent :

$$r(t, t') = \int d\lambda \rho(\lambda) e^{-(\lambda - S)(t - t')}; \quad (4.38)$$

$$b(t, t') = \int d\lambda \rho(\lambda) \left[ g(\lambda, t') \left( \frac{1 - e^{-(\lambda-S)(t-t')}}{\lambda - S} \right)^2 + \frac{T}{\lambda - S} \left( 1 - e^{-2(\lambda-S)(t-t')} \right) \right]; \quad (4.39)$$

$$\partial_\nu b(t, t') = \int d\lambda \rho(\lambda) \left[ 2T \left( 1 - e^{-(\lambda-S)(t-t')} \right) - 2g(\lambda, t') \left( \frac{1 - e^{-(\lambda-S)(t-t')}}{\lambda - S} \right) \right] - 2T r(t, t'). \quad (4.40)$$

On lit directement, en faisant le quotient de la troisième et de la première équation, la quantité  $-2T - \mathbf{n}(t, t')$ .

J'étudie l'évolution de la fonction  $\mathbf{n}(t, t')$ , **en supposant que les conditions initiales suivent la forme d'échelle<sup>4</sup> de la section précédente**,  $g(\lambda, t') = S\hat{G}(\lambda/S)$ .  $S$  est une constante. Bien sûr, a posteriori, il faudra réintroduire la dépendance en temps du paramètre  $S(t')$ .

Cette section constitue une approximation «quasi-statique» de la relaxation dans le potentiel  $V(\vec{x})$ . D'une certaine façon, le processus ci-dessus ne dépend de  $t'$ , qu'à travers ses conditions initiales.

**Le cas purement relaxionnel  $T = 0$**  Il est possible d'estimer  $\mathbf{n}(t, t')$  dans le régime temps courts  $t - t' \sim 1$  et dans le régime de temps intermédiaires  $S \cdot (t - t') = 1$ .

• Durant le régime de temps courts :

$$\begin{aligned} r(t, t') &\simeq 1. \\ \partial_\nu b(t, t') &\simeq (t - t') \cdot \int d\lambda \rho(\lambda) g(\lambda, t'), \\ &\sim (t - t') \cdot S^{5/2} \\ \mathbf{n}(t, t') &\sim (t - t') \cdot S^{5/2}. \end{aligned} \quad (4.41)$$

• Le régime intermédiaire  $S \cdot (t - t') \sim 1$ . Les détails sont rapportés dans l'appendice A.2.  $r(t, t')$  se met sous la forme :

$$r(t, t') = S^{3/2} \varphi_0(S \cdot (t - t')). \quad (4.42)$$

L'approximation usuelle, valable pour  $S(t - t')$  grand donne :

$$r(t, t') = \sqrt{2\pi} [\pi \Lambda (t - t')]^{-3/2} e^{S(t-t')}.$$

En ce qui concerne  $\partial_\nu b(t, t')$  :

$$\begin{aligned} \partial_\nu b(t, t') &= \int d\lambda \rho(\lambda) S\hat{G}\left(\frac{\lambda}{S}\right) \frac{1 - \exp(-(t-t')(\lambda-S))}{\lambda - S}, \\ &= S^{5/2} \cdot \varphi_1(S \cdot (t - t')), \end{aligned} \quad (4.43)$$

---

4. Pour faciliter la lecture de cette section, j'ai posé  $\Gamma \equiv S$ , comme le suggère l'exposant 2/3 pour l'énergie.

d'où finalement, une fonction  $\mathbf{n}$  égale à :

$$\begin{aligned}\mathbf{n}(t, t') &= -\partial_{t'} b(t, t')/r(t, t'), \\ \mathbf{n}(t, t') &= \frac{\varphi_1(S \cdot (t - t'))}{\varphi_0(S \cdot (t - t'))}.\end{aligned}\tag{4.44}$$

Le rapport des fonctions d'échelles  $\varphi_1/\varphi_0$ , s'annule pour pour  $t = t'$  mais devient d'ordre 1 lorsque  $S \cdot (t - t') \sim 1$ . Durant le régime  $1 \ll t - t' \leq S^{-1}$ ,  $\mathbf{n}$  peut être approchée par :

$$\mathbf{n}(t, t') \simeq C_5 \cdot S^{5/2} \cdot (t - t')^{5/2}.$$

$\mathbf{n}$  devient d'ordre 1 pour  $t - t' = t_f \sim S^{-1}$ .

**La situation à température finie** La situation à température finie est plus délicate à traiter. En effet, il faut tenir compte de la thermalisation partielle des directions à courbure positive. Cette thermalisation ajoute à  $g(\lambda, t)$  une queue en  $T/\lambda$ .

Pour estimer le temps  $t_f$  à température finie, imaginons le protocole suivant. La diffusion commence à l'instant  $t = 0$ , à l'origine  $y_i = 0$ . La particule évolue durant un intervalle de temps  $t'$  du même ordre que  $S^{-1}$ . Ensuite, la fonction  $\mathbf{n}(t, t')$  est évaluée pour un intervalle de temps  $t - t'$  lui-même encore d'ordre  $S^{-1}$ .

La fonction de réponse n'est pas affectée par la température. On montre que (appendice A.2)  $\partial_{t'} b$  se comporte comme :

$$\partial_{t'} b(t, t') + 2Tr(t, t') = T \cdot S^{3/2} \cdot \varphi_2(S \cdot t; S \cdot t'),$$

et  $\mathbf{n}(t, t')$  vaut donc :

$$\mathbf{n}(t, t') = T \cdot \frac{\varphi_2(S \cdot t; S \cdot t')}{\varphi_1(S \cdot (t - t'))}.$$

Aux temps courts  $t - t' \sim 1$ ,  $n$  est équivalent à :

$$\mathbf{n}(t, t') \sim TS \cdot (t - t').$$

A température finie, de nouveau, la relation fluctuation-dissipation apparaît brisée après une durée caractéristique  $t_f \sim S^{-1}$ . On s'assure ainsi **qu'une température faible mais finie** ne remet pas en cause le résultat obtenu à température nulle.

**Conclusion** Il convient d'abord de préciser le domaine de validité de l'approximation précédente, c'est-à-dire de savoir pendant combien de temps on peut supposer que l'environnement local de la particule est une forme quadratique **fixe dans le temps**.

En premier lieu,  $S(t')$  décroît algébriquement, donc, le temps nécessaire pour que  $S(t')$  change de façon significative est proportionnel à  $t'$  lui-même. Plus grave, on vient de voir à la section 4.5, que le temps caractéristique nécessaire pour que la direction du gradient pivote est de l'ordre de  $S^{-1}$ . Enfin, le modèle ci-dessus cesse d'être bien

défini lorsque  $(t - t') \cdot S \gg 1$ , car les exponentielles  $\exp[-(\lambda - S)(t - t')]$  divergent. Le tout amène à conclure que le modèle ci-dessus devient inutilisable lorsque l'intervalle de temps  $t - t'$  excède  $S^{-1}$ . Le domaine de validité est juste suffisant pour pouvoir conclure positivement.

En résumé, nous avons trouvé que le temps nécessaire pour briser le théorème fluctuation-dissipation était :

$$t_f = S^{-1}. \quad (4.45)$$

L'étude de cette section fournit une forte présomption en faveur d'un temps caractéristique  $t_f$  de l'ordre de  $S^{-1}$ . Cette étude montre que les coefficients  $\alpha, \alpha'$  et  $\kappa$  doivent être égaux. Comme numériquement  $S(t_w) \sim t_w^{-2/3}$ , cela implique une dépendance  $t_f \sim t_w^{2/3}$ , en bon accord avec le numérique, l'exposant trouvé étant environ 0.62 (*section 4.3*).

**Déplacement sur une longueur euclidienne  $N^{-1}(\delta\vec{x})^2 \sim 1$**  Il est possible d'estimer la **distance euclidienne typique** sur laquelle la particule s'est déplacée durant le temps  $t_f \sim S^{-1}$ . On constate alors que cette distance est négligeable.

$$\begin{aligned} b(t, t') - \bar{q} &= \sum_i \left( \int_{t'}^t ds \gamma_i(s) \right)^2, \\ &\simeq \int d\lambda \rho(\lambda) g(\lambda, t') \cdot (t - t')^2, \\ &\simeq S^{5/2} \cdot S^{-2}, \\ &\simeq S^{1/2}. \end{aligned} \quad (4.46)$$

Le comportement en  $(t - t')^2$  de la fonction de corrélation est typique d'un mouvement balistique : la particule va tout droit. L'accroissement de la fonction de corrélation  $S^{1/2}$ , et bien plus petit que 1.  **$t_f$  ne peut être le temps caractéristique du régime de vieillissement.** Il y a nécessairement **un autre temps caractéristique  $t_b$** , durant lequel la particule se déplace sur une distance<sup>5</sup> d'ordre 1.  $t_b$  est forcément plus grand que  $t_f$ .

## 4.7 Une dynamique restreinte aux directions descendantes.

**Une équation différentielle pour l'énergie.** La particule se déplace dans une sorte de canal : confinée par les directions montantes, elle relaxe en suivant les directions descendantes. L'énergie décroît, si l'on en croit le numérique comme  $\Delta\mathcal{E}(t) \sim t^{-2/3}$ , où  $\Delta\mathcal{E}$  est la différence entre l'énergie  $\mathcal{E}(t)$  et sa valeur asymptotique  $\mathcal{E}_{dyn} = -2$ . Cette

---

5. En l'occurrence, la notion de longueur euclidienne désigne ici  $\|\vec{x}\| = 1/N \sum_i x_i^2$ , afin de pouvoir prendre la limite  $N \rightarrow \infty$ .

différence contrôle le nombre de directions descendantes, et il est naturel de lui relier le taux de perte d'énergie, obtenue en supposant que l'exposant  $\kappa$  est bien égal à  $2/3$  :

$$\dot{\mathcal{E}}(t) \sim -\Delta\mathcal{E}(t)^{5/2}. \quad (4.47)$$

Cette relation implique que  $\Gamma \sim S \sim \Delta\mathcal{E}$ . A l'inverse, si l'on parvient à démontrer de façon indépendante, que  $\Gamma \sim S$ , alors on démontre en même temps que  $\kappa = 2/3$ . Cette information, qui provient de l'approche numérique, ainsi que l'hypothèse de fonction d'échelle 4.29, page 103, sont les seuls ingrédients nécessaires à l'achèvement de ce chapitre. On considère dans ce qui suit que  $\Gamma(t) \sim S(t) \sim t^{-2/3}$ .

**La réponse linéaire à faible vitesse** Une force constante  $\vec{\mathcal{F}} = \sqrt{N} \vec{F}$  est appliquée. Sa direction est complètement décorrélée des directions propres  $\{\vec{e}_{\lambda_i}\}$ , et ses coordonnées sont chacune d'ordre  $F \sim 1$ . Cette force est supposée suffisamment faible pour être traitée comme une perturbation.

Le long des directions montantes  $\lambda_i \sim 1$ , le potentiel est capable de s'opposer efficacement à l'effet de la force extérieure. A l'opposé, les directions avec des courbures négatives ou faiblement positives  $\lambda_i \sim S(t)$  n'opposent aucune résistance à celle-ci, et la particule se laisse entraîner librement. De cette image géométrique, on déduit la projection de la vitesse instantanée le long de la direction définie par la force :

$$\dot{u}(t) = C_6 \cdot F \cdot S(t)^{3/2}. \quad (4.48)$$

La quantité  $S(t)^{3/2} \sim 1/t$  est **proportionnelle au nombre de directions descendantes**, qui ne s'opposent pas à la force extérieure. Le long de chaque direction  $i$ , la vitesse  $\dot{u}_i$  est proportionnelle à la composante  $F_i$  de la force, à cause de la dynamique dissipative<sup>6</sup>. La vitesse instantanée obéit donc à l'équation :

$$\dot{u}(t) \sim F/t, \quad (4.49)$$

qui conduit à un déplacement logarithmique  $u(t) \sim \log(t) \cdot F$ , en très bon accord avec l'intégration numérique des équations (*figure 4.6*).

Ce régime transitoire, finit par se transformer en un lent régime linéaire à vitesse finie mais constante. Toute force, même faible change le comportement asymptotique de la relaxation, et supprime le régime de vieillissement. Comme une composante typique du gradient se comporte comme  $\sqrt{S(t)}$ , on peut conjecturer **une modification qualitative** de la relaxation lorsque  $\sqrt{S(t)} \sim F$ . Après quoi, le mouvement sera complètement dominé par la force extérieure. Le changement devrait se produire pour :

$$t = t_F \sim F^{-3}. \quad (4.50)$$

Une force extérieure peut donc être considéré comme une perturbation autour du régime de vieillissement, jusqu'à  $t \simeq t_F$ . Ensuite, la nature de la relaxation change

---

6. La vitesse est à tout instant égale à la somme des forces exercées sur la particule.

complètement. Une réponse linéaire transitoire, suivie d'une réponse non linéaire a été mis en évidence dans le cas du polymère dirigé en milieu aléatoire [59].

Dans ce raisonnement, le temps caractéristique pour effectuer un déplacement de longueur euclidienne d'ordre 1, sous l'influence d'une faible force extérieure, est de l'ordre de  $S^{-3/2}$ .

**Un comportement diffusif** La solution de vieillissement prédit le comportement pour la fonction  $b(t, t')$  (le paramètre  $\bar{q}$  est mis à zéro, car proportionnel à  $T$ ):

$$b(t, t') = \tilde{B} \left( \frac{h(t)}{h(t')} \right). \quad (4.51)$$

Le corrélateur exponentiel est le cas particulier où un comportement analytique de  $\tilde{B}$  est attendu<sup>7</sup>. Le corrélateur algébrique donne lieu à un terme non analytique  $(h(t)/h(t'))^{\nu'}$ ,  $\nu' < 1$ . Le temps caractéristique  $t_b$  est défini comme :

$$t_b(t') = h(t')/h'(t'). \quad (4.52)$$

Lorsque le paramètre  $(t - t')/t_b(t')$  est petit devant 1, la fonction de corrélation  $b(t, t')$  croît linéairement, comme pour une diffusion libre, excepté que le coefficient de diffusion  $t_b(t')^{-1}$  dépend très fortement du temps d'attente. Si le mouvement de la particule était balistique, on devrait observer un départ quadratique de la valeur de plateau  $\bar{q}$ . En insérant la distance  $S^{1/2}$ , sur laquelle la particule se déplace durant le temps  $t_f \sim S^{-1}$ , **un mouvement balistique** donnerait lieu à :

$$b(t, t') = \langle (\vec{x}(t) - \vec{x}(t'))^2 \rangle = \frac{(t - t')^2}{t_f^2} S^{1/2}. \quad (4.53)$$

L'étude de la solution de vieillissement nous apprend malheureusement que le comportement de  $b(t, t')$  doit être diffusif, c'est-à-dire linéaire en  $t - t'$  tant que  $(t - t')/t'$  reste petit devant 1, (après, les effets de vieillissement ne peuvent plus être négligés). Il faut donc, qu'entre l'instant  $t_f$ , et l'instant  $t_b$ , le mouvement change de nature, et de balistique, devienne diffusif. Il faut donc introduire un temps de cross-over  $t_{bal}$ , entre ces deux régimes. Le mouvement est ensuite assimilé à un mouvement brownien, ce qui revient à affirmer que le vecteur directeur de la trajectoire se décorrèle complètement, et rapidement. La fonction  $b(t, s)$  doit alors se comporter comme :

$$b(t, t') = \frac{t_{bal}^2}{t_f^2} \cdot \frac{t - t'}{t_{bal}} \cdot S^{1/2}. \quad (4.54)$$

Il y a plusieurs raisons de supposer  $t_{bal} \sim t_f \sim S^{-1}$ , et ce faisant, on obtient  $t_b \sim S^{-3/2} \sim t$ .

---

7. Pour que la fonction d'échelle  $\tilde{B}$ , soit analytique, à confinement  $\mu = 0$ , il faut et il suffit que  $f''(0)f(0) = f'(0)^2$ . C'est la même condition que pour avoir égalité entre l'énergie géométrique et dynamique, en section 4.4.

- D'abord, cela permet de retrouver la relation  $t_b \sim t_f^{3/2}$ , prédite par l'argument de raccordement.
- Ensuite, c'est le seul choix qui conduit à une croissance logarithmique de la fonction  $b(t, t')$  comme trouvée sur la figure 4.5.
- Enfin, d'après le résultat de la section 4.5, le vecteur unitaire de  $\vec{x}(t)$  pivote avec un temps caractéristique  $S^{-1}$ .  $S^{-1} = t_f$  est un candidat privilégié pour jouer le rôle de  $t_{bal}$ .

C'est à cause de ce temps balistique, que le déplacement  $u(t)$  en présence d'une force extérieure (paragraphe précédent) apparaît exactement colinéaire à la force exercée. La vitesse instantanée  $\dot{\vec{x}}$  n'est jamais colinéaire à  $\vec{\mathcal{F}}$ . C'est seulement sa valeur moyenne, sur un temps grand devant  $t_{bal} = t_f$ , mais petit devant  $t_b$ , qui le devient.

**Conclusion** Les deux temps caractéristiques de la relaxation type «couplage de mode» reçoivent dans le contexte du système modèle une nouvelle interprétation.

- $t_f$  est le temps caractéristique pour briser la relation fluctuation dissipation.
- $t_b$  est le temps caractéristique pour diffuser sur une longueur euclidienne d'ordre 1.

$t_b \sim t_f^{3/2}$ . Le régime transitoire à force constante et le régime de relaxation sont contrôlés par le même temps caractéristique. L'origine physique cette relation est que la dynamique est restreinte aux  $N S^{3/2}$  directions descendantes. Soulignons que la généralisation à d'autres modèles s'avèrera vraisemblablement difficile<sup>8</sup> Le système modèle avec corrélateur exponentiel est de ce point de vue un modèle exceptionnellement favorable pour comprendre la dynamique de champ moyen à basse température.

## 4.8 La description du régime stationnaire à force finie.

Je décris ici un schéma possible pour le régime stationnaire qui se déroule en présence d'une force extérieure  $F$ , et prédit les exposants d'une hiérarchie d'échelles de temps à la Horner.

**Le régime stationnaire** D'après la section précédente, lorsqu'une petite force extérieure faible est ajoutée, le régime de réponse linéaire s'interrompt après un temps caractéristique  $t_F$ , supposé de la forme  $t_F \sim F^{-3}$ . Pour qu'un régime stationnaire ait lieu, il faut que la valeur asymptotique de l'énergie dynamique soit plus élevée qu'à vitesse nulle, c'est-à-dire supérieure à  $-2$ . En effet, la mobilité effective de la particule se comporte comme  $S^{3/2} \sim (\mathcal{E} + 2)^{3/2}$ .

---

8. Il faudra expliquer pourquoi l'exposant  $\nu'$ , de  $b(t, t') \sim [(t - t')/t_b]^{\nu'}$  est plus petit que 1.

La valeur de  $S$  en régime stationnaire peut être trouvée en faisant un bilan d'énergie. Dans le cadre de la relaxation à force nulle, l'énergie potentielle perdue par unité de temps est  $S^{5/2}$ , d'après l'équation 4.47. Je suppose que ce résultat reste valable à vitesse finie, pendant le régime stationnaire.

Le travail de la force extérieure, lui, est égal à  $(\vec{\mathcal{F}} \cdot \vec{v})/N \sim F^2 \cdot S^{3/2}$  en vertu de l'équation 4.48. Ces deux termes se combinent pour laisser la valeur de l'énergie dynamique constante, d'où  $S \sim F^2$ . La vitesse apparaît alors égale à  $F \cdot S^{3/2} \sim S^2$ . Finalement, la hiérarchie complète des échelles de temps est, dans le régime stationnaire :

$$t_f = v^{-1/2}, \quad (4.55)$$

$$t_b = v^{-3/4}, \quad (4.56)$$

et je trouve la caractéristique force-vitesse :

$$v = F^4. \quad (4.57)$$

L'identification avec les échelles de temps de Horner est immédiate :  $t_f \equiv t_p$ ,  $t_b \equiv t_a$ . L'inverse de la vitesse,  $v^{-1}$ , qui contrôle les temps caractéristiques n'intervient pas explicitement. Les échelles de temps intermédiaires apparaissent spontanément et la solution de Horner est pleinement confirmée, au moins au plan qualitatif.

**L'appui numérique** Malheureusement, l'intégration numérique des équations dynamique ne permet guère de fouiller ce régime stationnaire, car dès que la force  $F$  est trop petite, le temps  $t_F$  dépasse l'intervalle d'intégration des solutions.

J'ai tracé la caractéristique  $v - F$  dans un diagramme logarithmique (*figure 4.12*). Les valeurs de la force ne sont pas suffisamment faibles pour faire apparaître la loi de puissance  $v \sim F^4$ . L'exposant pour les trois valeurs sélectionnées (dans la boîte) est **3.65**. La courbe  $v - F$ , en coordonnées log-log est concave à vitesse élevée et devient convexe pour  $F \sim 0.25$ , à cause du manque de convergence de la vitesse, qui n'est pas encore bien établie. S'il était possible d'intégrer ces équations sur un temps très long, la courbe devrait encore s'incurver vers le bas un peu plus, pour finir avec une pente de +4. La valeur 3.65 doit être vue **comme une borne inférieure du véritable exposant**.

La figure 4.13 montre que la valeur asymptotique de l'énergie dynamique est plus grande que  $-2$ , et fonction croissante de la force  $F$ . Il se produit pour la valeur de plateau fonction de la force  $F$ , le même phénomène que pour la caractéristique vitesse-force. J'ai trouvé un exposant **1.74** au lieu de celui, prédit, qui est 2. De nouveau il s'agit d'une **minoration** du véritable exposant.

Enfin, la figure 4.14 présente le temps de transition entre le régime logarithmique et le régime linéaire. L'exposant trouvé pour les valeurs de la force où la convergence est correcte, donne un exposant  $t_F \sim F^{-2.5}$ , au lieu de la valeur prédite  $-3$ .

Les résultats numériques ne sont donc pas si mauvais, compte tenu de ce que je me suis placé loin du régime  $F \rightarrow 0$ , où les prédictions sont valables. Les bornes inférieures

trouvées sont compatibles avec les prédictions : 3.65 au lieu de 4 pour la vitesse, 1.74 au lieu de 2 pour le plateau, -2.5 au lieu de -3 pour le temps  $t_F$ .

Alors que le déplacement  $u(t)$  croît linéairement avec le temps, on observe que la fonction de corrélation  $B(t)$  suit un comportement de diffusion normale. Le rapport de la constante de diffusion effective  $2D_{eff}(t) = B(t)/t$  à la mobilité effective  $\nu_{eff}(t) = u(t)/t$  est, numériquement, très proche de  $1/2$ , à savoir la valeur correspondant au paramètre  $X$  de la relation de quasi fluctuation-dissipation.

La validité du paramètre  $X$  s'étend bien, comme prévu, au delà du régime de réponse linéaire, jusqu'au régime stationnaire (*figure 4.15*). Il s'agit bien d'une «relation d'Einstein» généralisée.

**Un argument supplémentaire** La relation 3.6 établie au chapitre 3, section 3.3, page 73 s'applique à la situation présente. On en déduit qu'aux temps courts, dans le régime stationnaire, compte tenu de  $v \sim F^4$ , la violation du théorème fluctuation dissipation est :

$$\mathbf{n}(t, t') \sim F^5 \cdot (t - t'). \quad (4.58)$$

D'autre part, la section 4.6 du présent chapitre, est consacrée à l'estimation de la fonction  $\mathbf{n}$  aux temps courts. Sur un intervalle de temps  $t - t' \sim 1$ , il est possible de négliger l'influence de la force extérieure, et d'appliquer le résultat 4.41 :

$$\mathbf{n}(t, t') \sim S^{5/2} \cdot (t - t'). \quad (4.59)$$

Ces deux expressions sont identiques, compte tenu de  $S \sim F^2$  !

## 4.9 Conclusion.

J'ai exploré dans un cas particulier la dynamique de relaxation du système modèle. Cela a permis de mettre en évidence un mécanisme de vieillissement basé sur la restriction progressive du nombre de directions descendantes.

Au fur et à mesure que celles-ci deviennent moins nombreuses, la dynamique ralentit de sorte que l'énergie asymptotique ne dépasse pas une valeur seuil  $\mathcal{E}_{dyn}$ . La valeur de  $\kappa$  avec lequel décroît l'énergie paraît être égale à  $2/3$ , valeur qui n'a pu être prédite dans cette approche. On note cependant que cette valeur est la seule compatible avec une croissance logarithmique de la fonction de corrélation  $b(t, t')$ . Or une croissance logarithmique de  $b(t, t')$  est indispensable, pour que le noyau de mémoire  $\exp[-b(t, t')] \cdot r(t, t')$  décroisse en loi de puissance.

La solution de vieillissement [42] et la solution à vitesse finie [47] se complètent harmonieusement, et dans les deux cas, les deux temps caractéristiques reflètent une géométrie commune.

Le régime de réponse linéaire est caractérisé par un déplacement  $u(t)$  et des fonctions de corrélations à croissance logarithmique.

Il cède la place au bout d'un temps  $t_F \sim F^{-3}$  au régime stationnaire.

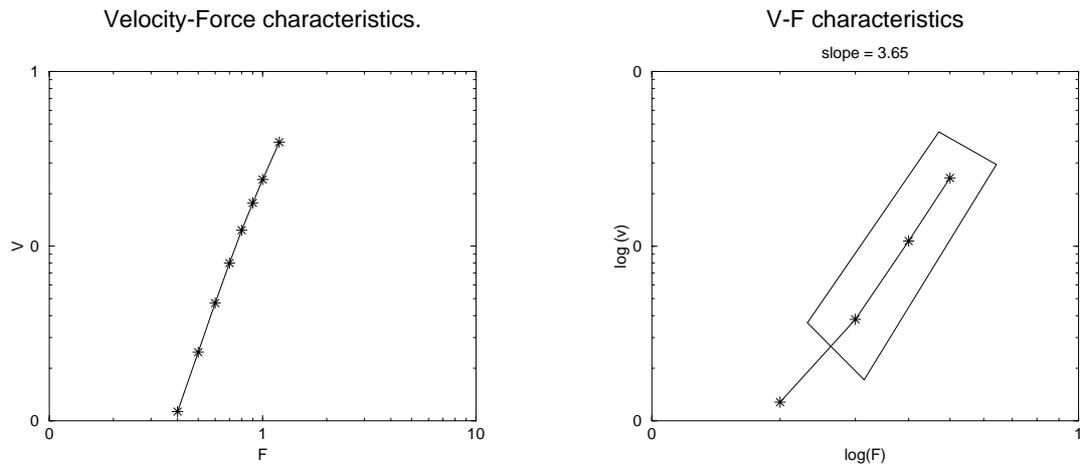


FIG. 4.12 – *Figure de gauche : Caractéristique force vitesse, en log-log. La courbure est tournée vers le bas. Les trois points les plus bas sont ceux de la figure de droite. Figure de droite : 4 points de la caractéristique force-vitesse.  $F = 0.5, 0.4, 0.3, 0.2$ . Le dernier point n'est pas suffisamment convergé, et la courbure devrait se tourner vers le bas. Les trois points sélectionnés (dans la boîte) donnent lieu à une pente de 3.65.*

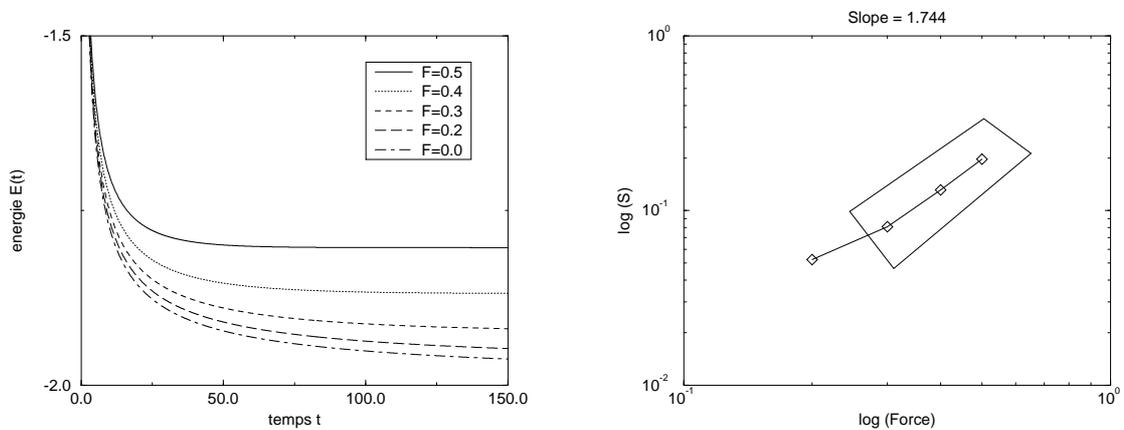


FIG. 4.13 – *Figure de gauche : La valeur de l'énergie dynamique pour quelques valeurs de la force  $F$ . On voit nettement que la valeur asymptotique  $\mathcal{E}(\infty)$  est une fonction croissante de la force extérieure. Figure de droite : La valeur de plateau  $\mathcal{E}(\infty) + 2$  fonction de la force exercée. Comme précédemment, la valeur  $F = 0.2$  n'est pas convergée. Les trois autres valeurs donnent lieu à un exposant 1.74*

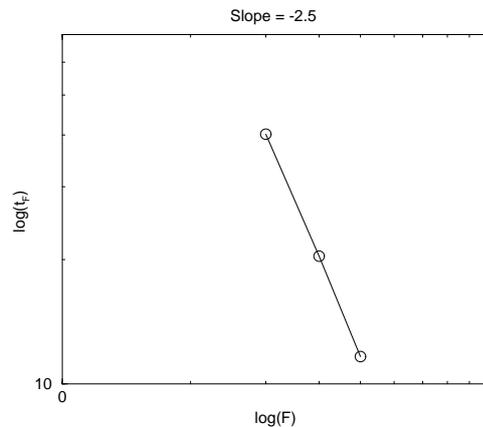


FIG. 4.14 – Le temps de transition  $t_F$  pour lequel la théorie de la réponse linéaire cesse de s'appliquer.  $F = 0.5, 0.4, 0.3$ . La valeur de l'exposant est  $-2.5$  au lieu de  $-3$

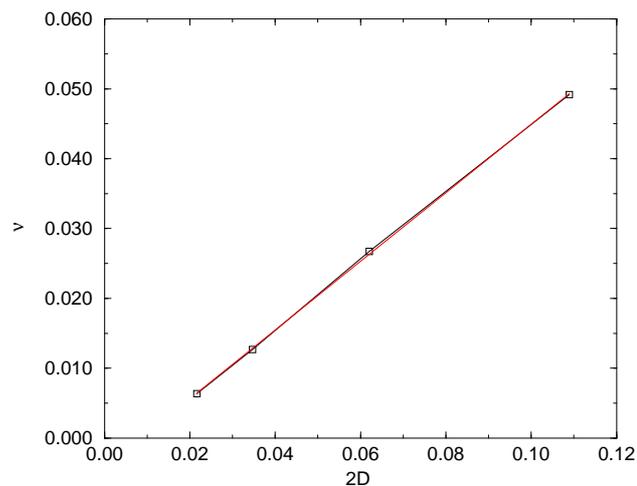


FIG. 4.15 – Cette figure présente la mobilité (rapport de la vitesse à la force) en fonction de la constante de diffusion (pente de la fonction de corrélation  $B(t)$ ), au cours du régime stationnaire, pour des forces allant de  $F = 0.2$  à  $F = 0.5$ . La relation est parfaitement linéaire (fit), bien que le point le plus à gauche ne soit pas encore parvenu au régime stationnaire. La pente de la courbe est de  $0.49$  soit presque  $1/2$ . Rappelons que  $1/2$  est la valeur prédite pour le coefficient  $|X|$  dans le régime de vieillissement. La relation de «quasi fluctuation dissipation» s'étend au régime stationnaire. La raison est que la fonction  $n(t)$  est quasiment constante au voisinage du temps caractéristique  $t_a$  (figure 2.9, page 67).

Le déplacement  $u(t)$  croît alors asymptotiquement comme  $vt$  mais la relation entre la vitesse et la force n'est plus linéaire. La corrélation croît elle aussi comme  $2D_{eff}(v)t$ , avec une constante de diffusion effective dépendant de la vitesse.

Le régime stationnaire est caractérisé par une hiérarchie d'échelles de temps  $t_f(=t_p) = v^{-1/2}$ ,  $t_b(=t_a) = v^{-3/4}$ , mais le temps  $v^{-1}$  n'apparaît jamais explicitement.

L'échelle de temps  $t_b$  fixe aussi bien la valeur de la mobilité que de la constante de diffusion effective, dans le régime stationnaire comme dans le régime de vieillissement. La limite de dimension infinie, étrange sous maints aspects préserve une version faible de la relation d'Einstein entre diffusion et mobilité. Le rôle de la température est alors joué par le paramètre<sup>9</sup>  $X^{-1}$ . Ce paramètre  $X$  reflète donc une propriété géométrique du potentiel désordonné, qui se manifeste indépendamment, et de façon identique, dans le régime de vieillissement et le régime stationnaire.

Pour terminer, on s'attend à ce que les effets de taille finie, en l'occurrence de dimension finie, se fassent sentir dès que le nombre de directions descendantes cesse d'être macroscopique. En référence [52] est démontré que la hauteur typique des points critiques du potentiel ayant une seule direction descendante est d'ordre  $N^{1/3}$ . Le temps  $t_N$ , solution de  $N\Delta\mathcal{E}(t_N) = N^{1/3}$  marque la transition entre la relaxation de champ moyen et autre chose (probablement un régime thermiquement activé). On trouve<sup>10</sup>  $t_N \sim N$ . Ce temps est à comparer aux temps d'activation supposés d'une particule, dans un état métastable possédant des barrières d'énergie extensive, qui eux croissent exponentiellement avec  $N$ . La dynamique de champ moyen paraît difficilement applicable à la diffusion en milieu désordonné en petite dimension, si ce n'est pour décrire le régime de temps courts. L'extension de cette méthode de champ moyen aux objets étendus [22] laisse heureusement plus d'espoir et justifie les efforts accomplis dans cette direction.

---

9.  $X$  reflète certainement une propriété géométrique du potentiel aléatoire. Dans l'étude par les répliques, le paramètre  $x$  caractérise la distribution exponentielle des minimas les plus profonds. La question reste ouverte en ce qui concerne  $X$ .

10. Ou éventuellement  $t_N \sim N^\alpha$ , si jamais la distribution en demi-cercle de Wigner devait être modifiée sur ses bords.

# Annexe A

## Appendices de la 1<sup>ère</sup> partie

### A.1 Calcul des éléments hors diagonaux $\partial_{ii}V(\mathbf{x})$

L'énergie  $V(\vec{x}(t))$  et les courbures  $\partial_{ii}V(\vec{x}(t))$  sont des quantités corrélées, ce qui fait dépendre ces dernières de l'énergie intensive  $\mathcal{E}(t)$ . Cet appendice a pour but de calculer le rapport de proportionnalité entre  $\overline{\partial_{ii}V(\vec{x})}$  et  $V(\vec{x})/N$ .

La matrice des corrélations  $J_{ij}$  définit un produit scalaire sur l'espace vectoriel de dimension  $N + 1$  engendré par la base  $\{V(\vec{x})/N, \partial_{11}V(\vec{x}), \dots, \partial_{NN}V(\vec{x})\}$  qui consiste simplement à calculer la valeur moyenne sur le désordre gaussien d'un produit de deux observables  $\overline{XY}$ . Il faut construire un ensemble de vecteurs de base  $\{X_0, X_1, \dots, X_N\}$  mutuellement orthogonaux vis-à-vis de ce produit scalaire, *i.e*  $\forall i, j; \overline{X_i X_j} = 0$ . L'ensemble :

$$\begin{aligned} X_1 &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \partial_{ii}V(x), \\ X_0 &= \frac{V(x)}{N} - \frac{2f'(0)}{f''(0)} \frac{N}{4(N+2)} X_1, \\ X'_j &= \partial_{jj}V(x) - X_1 \text{ pour } j \geq 2, \end{aligned} \tag{A.1}$$

est presque orthogonal.  $X_0$  et  $X_1$  sont orthogonaux à tous les vecteurs  $X'_j$ . De plus on a :

$$\begin{bmatrix} \overline{X_0^2} & \overline{X_1 X_0} \\ \overline{X_1 X_0} & \overline{X_1^2} \end{bmatrix} = \frac{f''(0)}{N} \begin{bmatrix} \frac{f(0)}{f''(0)} - \frac{f'(0)^2}{f''(0)^2} \frac{N}{N+2} & 0 \\ 0 & \frac{4}{N} \frac{N+2}{4} \end{bmatrix}, \tag{A.2}$$

tandis que la matrice de corrélation  $\overline{X'_j X'_k}$  pour les  $X'_j$  s'écrit :

$$\frac{f''(0)}{N} \begin{bmatrix} 8 \left(1 - \frac{1}{N}\right) & -\frac{8}{N} & \cdots & -\frac{8}{N} \\ -\frac{8}{N} & 8 \left(1 - \frac{1}{N}\right) & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & -\frac{8}{N} \\ -\frac{8}{N} & \cdots & -\frac{8}{N} & 8 \left(1 - \frac{1}{N}\right) \end{bmatrix}. \quad (\text{A.3})$$

La base  $\{X'_j\}$  pourrait être orthonormalisée par exemple par une procédure de Gram-Schmidt. Les variables  $X'_j$  décrivent les fluctuations de  $\partial_{ii}V(x)$  d'ordre  $(1/\sqrt{N})$  autour de leur valeur moyenne  $X_1$ . Comme  $X_1$  est lui-même d'ordre 1, ces fluctuations s'avèrent négligeables, et une étude détaillée de la distribution des  $X'_i$  n'est pas nécessaire.

Oublions les  $\{X'_i\}$ , et écrivons la distribution de probabilité pour  $X_0$  et  $X_1$  :

$$\mathcal{P}(X_0, X_1) = \frac{N}{2\pi f''(0) \sqrt{4a - b^2}} \exp\left(-\frac{N}{2f''(0)} \left[\frac{X_0^2}{a - b^2/4} + \frac{X_1^2}{4}\right]\right), \quad (\text{A.4})$$

où ont été définis les coefficients  $a = f(0)/f''(0)$ ,  $b = 2f'(0)/f''(0)$ , avec de plus l'approximation  $N/(N+2) \simeq 1$ . On considère maintenant que  $V(\vec{x})/N$  est un nombre fixé, précisément égal à  $\mathcal{E}(t)$ . Lorsque  $N \rightarrow \infty$ , la distribution de probabilité A.4 est dominée par le minimum de l'argument de l'exponentielle. Il faut minimiser celui-ci avec la contrainte :

$$X_0 + \frac{f'(0)}{2f''(0)} X_1 = \mathcal{E}(t). \quad (\text{A.5})$$

Le minimum contraint est :

$$X_1 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \partial_{ii}V(x(t)) = 2 \frac{f'(0)}{f(0)} \mathcal{E}(t). \quad (\text{A.6})$$

Les autres valeurs  $X'_j$ ,  $j > 2$  étant gaussiennes, de variance  $\sim 1/N$ , on déduit :

$$\partial_{ii}V(x(t)) = 2 \frac{f'(0)}{f(0)} \mathcal{E}(t) + \mathcal{O}\left(\frac{1}{\sqrt{N}}\right). \quad (\text{A.7})$$

*Remarque.* L'énergie  $V(\vec{x})$  est extensive et non d'ordre  $\sqrt{N}$ , comme le laisserait penser la valeur typique d'un potentiel gaussien de variance  $N$ . Cela est dû à ce que la dynamique de gradient sélectionne les parties les plus profondes du potentiel  $V(\vec{x})$ . En toute rigueur, les points spéciaux  $\vec{x}$  tels que :

$$|\partial_{ii}V(x) - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \partial_{ii}V(x)| \sim 1, \quad (\text{A.8})$$

sont aussi probables que les points caractérisés par  $|V(\vec{x})| \sim N$ , mais ils ne jouent aucun rôle particulier.

## A.2 La relaxation dans un potentiel quadratique.

**La fonction de réponse**  $r(t, t')$  ne dépend pas de la température.

$$r(t, t') = \int d\lambda \rho(\lambda) \exp[-(\lambda - S)(t - t')].$$

Si  $S$  est suffisamment petit, et  $t - t' \gg 1$ , on peut remplacer  $\rho(\lambda)$  par son approximation  $\lambda \rightarrow 0$ .

$$\begin{aligned} r(t, t') &= \frac{1}{\pi} \left(\frac{2}{\Lambda}\right)^{3/2} \int_0^\infty d\lambda \sqrt{\lambda} \exp[-S \cdot (t - t')(\lambda/S - 1)], \\ &= S^{3/2} \varphi_0(S \cdot (t - t')). \\ \varphi_0(X) &= \frac{1}{\pi} \left(\frac{2}{\Lambda}\right)^{3/2} \int_0^\infty du \sqrt{u} \exp[-X(u - 1)]. \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

$\varphi_0$  prend des valeurs  $\mathcal{O}(1)$  quand  $S \cdot (t - t') \sim 1$ .

**A T = 0** . On suppose les coordonnées du gradient distribuées suivant  $\Gamma \hat{G}(\lambda/S)$ .

$$\begin{aligned} \partial_t b(t, t') &= \frac{1}{\pi} \left(\frac{2}{\Lambda}\right)^{3/2} \int_0^\infty d\lambda \sqrt{\lambda} \Gamma \hat{G}\left(\frac{\lambda}{S}\right) \left(\frac{1 - \exp[-(t - t')(\lambda - S)]}{\lambda - S}\right), \\ &= S^{3/2} \frac{\Gamma}{S} \varphi_1(S \cdot (t - t')). \\ \varphi_1(X) &= \frac{1}{\pi} \left(\frac{2}{\Lambda}\right)^{3/2} \int_0^\infty du \sqrt{u} \hat{G}(u) \frac{1 - \exp[-X(u - 1)]}{u - 1}. \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

Une approximation de  $\partial_t b(t, t')$  aux temps intermédiaires  $1 \ll t - t' \ll S^{-1}$ , est  $\Gamma S^{3/2}(t - t')\varphi_1'(0)$ .

**A T > 0** . La situation est plus confuse. On doit considérer que les directions  $\lambda \sim 1$  sont presque thermalisées alors que les directions  $\lambda \sim S \ll 1$  évoluent dans le temps.

À température finie, le terme commençant par  $2T(1 - \exp(\dots))$ , dans l'équation 4.40 donne une contribution  $\mathcal{O}(1)$  lorsque  $t - t' \sim 1$ , à cause des valeurs propres  $\lambda_i \sim 1$ . Ces termes sont cependant compensés par la contribution de  $g(\lambda, t)$  car, à température finie, les directions correspondantes aux valeurs propres  $\lambda \sim 1$  sont thermalisées :  $g(\lambda, t) \simeq T/\lambda$ , (la forme d'échelle 4.29 doit être modifiée).

Un protocole possible dans ce cas, est de commencer à  $t = 0$ ,  $y_i = 0$ . On laisse se thermaliser le système durant un temps  $t' \sim S^{-1}$ . La fonction  $\mathbf{n}(t, t')$  se calcule ensuite pour un intervalle de temps de l'ordre de  $t - t' \sim S^{-1}$ . Cela donne :

$$\partial_t b(t, t') + 2Tr(t, t') = -2T \int d\lambda \{ \exp[-(\lambda - S)(t + t')] - \exp[-(\lambda - S)(2t')] \} \rho(\lambda).$$

puis finalement,

$$\begin{aligned} \mathbf{n}(t, t') r(t, t') &= T \cdot S^{3/2} \varphi_2(St; St'). \\ \varphi_2(X; Y) &= \frac{2}{\pi} \left(\frac{2}{\Lambda}\right)^{3/2} \int_0^\infty du \sqrt{u} [\exp(-(u-1)(X+Y)) - \exp(-(u-1)(2Y))]. \end{aligned}$$

# Bibliographie

- [1] J Villain, B Séméria, F Lançon, and L Billard. A controversial problem : modified ising model in a random field. *J.of Physics C*, 16:6153, 1983.
- [2] P Le Doussal and V Vinokur. Creep in one dimension and phenomenological theory of glass dynamics. *Physica C*, 254:63, 1995.
- [3] S Scheidl. Mobility in a one dimensional disorder potential. *Zeitschrift für physik B*, 97(2):345, 1995.
- [4] Y Sinai. In R. Schrader, R. Seiler, and D.A. Uhlenbrock, editors, *Proceedings of the Berlin conference on mathematical problems in theoretical physics.*, page 12. Springer, 1982 (référence non vérifiée personnellement).
- [5] J.P Bouchaud, A Comtet, A Georges, and P Le Doussal. The relaxation time spectrum of diffusion in a one-dimensional random medium: An exactly solvable case. *Europhys.Letters*, 3:653, 1987.
- [6] M Feigel'man and V Vinokur. On the stochastic transport in disordered systems. *Journal de Physique I(France)*, 49:1731, 1988.
- [7] J.P Bouchaud and A Georges. Anomalous diffusion in disordered media: statistical mechanisms, models and physical applications. *Physics Reports*, 195(4.5):127, 1987.
- [8] G Blatter, V.B Geshkenbein, M Feigel'man, A.I Larkin, and V.M Vinokur. Vortices in high temperature superconductors. *Review of Modern Physics*, 66(4):1125, 1994.
- [9] T Nattermann. Scaling approach to pinning: CDW and giant flux creep in superconductors. *Phys.Rev.Letters*, 64:2454, 1990.
- [10] J.P Bouchaud, M Mézard, and J.S Yedidia. Variational theory for the pinning of vortex lattices by impurities. *Phys.Rev.B*, 46(22):14686, 1992.
- [11] T Giamarchi and P Le Doussal. Elastic theory of flux lattices in the presence of weak disorder. *Phys.Rev.B*, 52(2):1242, 1995.
- [12] A Larkin. Effect of inhomogeneities on the structure of the mixed state of superconductors. *Soviet Physics JETP*, 31(4):784, 1970.

- [13] T Nattermann. Theory of the random field Ising model. In A.P Young, editor, *Spin Glasses and Random Fields*. World Scientific, 1997.
- [14] M Kardar and Y.C Zhang. Scaling of directed polymers in random media. *Phys.Rev.Letters*, 58(20):2087, 1987.
- [15] J Villain. Failure of perturbation theory in random field models. *Journal of Physics A*, 21:L1099, 1988.
- [16] M Mézard and G Parisi. Manifolds in random media: two extreme cases. *Journal de Physique. France*, 12:2231, 1991.
- [17] L Balents and D.S Fisher. Large N expansion of  $(4-\epsilon)$ -dimensional oriented manifolds in random media. *Phys.Rev.B*, 48(9):5949, 1993.
- [18] M Mézard and G Parisi. Replica field theory for random manifolds. *Journal de Physique. France*, 6:809, 1991.
- [19] J.P Bouchaud, L Balents, and M Mézard. The large scale energy landscape of randomly pinned objects. *Journal de Physique (France)*, 6:1007, 1996.
- [20] H Kinzelbach and H Horner. Dynamics of manifolds in random media I: The self-consistent hartree approximation. *J. de Physique (France)*, 3:1329, 1993.
- [21] H Kinzelbach and H Horner. Dynamics of manifolds in random media II: Long range correlations in the disordered medium. *J. de Physique (France)*, 3:1901, 1993.
- [22] L Cugliandolo, J Kurchan, and P Le Doussal. Large time out of equilibrium dynamics of a manifold in a random potential. *Phys.Rev.Lett*, 76(13):2390, 1996.
- [23] W Götze. Structural glass transitions. In J.P Hansen, D Lesveque, and J Zinn-Justin, editors, *Liquids,freezing and glass transitions.*, Les Houches Summer School, page 289. North Holland, 1989.
- [24] J.P Hansen and I Mac Donald. *Theory of simple liquids*. Oxford Science Publications, 1986.
- [25] J.P Bouchaud, L Cugliandolo, J Kurchan, and M Mézard. Mode-coupling approximations, glass theory and disordered systems. *Physica A*, 226:243, 1996.
- [26] A Crisanti, H Horner, and H.J Sommers. The spherical p-spin interaction spin glass model. *Zeitschrift für physik B*, 92:257, 1993.
- [27] L Cugliandolo and J Kurchan. Analytical solution of the Off Equilibrium Dynamics of a long range spin glass model. *Phys.Rev.Lett*, 71(1):173, 1993.

- [28] T Kirkpatrick and D Thirumalai.  $p$ -spin interaction spin-glass models: Connections with the structural glass problem. *Phys.Rev.B*, 36:5388, 1987.
- [29] A Engel. Replica symmetry breaking in zero dimension. *Nuclear Physics B*, 410:617, 1993.
- [30] M Mézard, G Parisi, and M.A Virasoro. *Spin glass theory and beyond.*, volume 9. World Scientific, 1987.
- [31] J.R de Almeida and D.J Thouless. Stability of the Sherrington-Kirkpatrick solution of a spin glass model. *Journal of Physics A*, 11(5):983, 1978.
- [32] A Barrat, R Burioni, and M Mézard. Dynamics within metastable states in a mean-field spin glass. *Journal of Physics A*, 29:L81, 1996.
- [33] Bouchaud. Communication privée. .
- [34] J.P Bouchaud, L Cugliandolo, J Kurchan, and M Mézard. Out of equilibrium dynamics in spin glasses and other glassy systems. In A.P Young, editor, *Spin Glasses and Random Fields*. World Scientific, 1997.
- [35] J.P Bouchaud. Weak ergodicity breaking and aging in disordered systems. *Journal de Physique*, 2(9):1705, 1992.
- [36] P Martin, E Siggia, and H Rose. Statistical dynamics of classical systems. *Phys.Rev.A*, 8:423, 1973.
- [37] C De Dominicis. Dynamics as a substitute for replicas in systems with quenched random impurities. *Phys.Rev.B*, 18(9):4913, 1978.
- [38] H Sompolinsky and A Zippelius. Relaxational dynamics of Edwards-Anderson model and the mean field theory of spin glasses. *Phys Rev B*, 25(11):274, 1982.
- [39] S Franz and M Mézard. On mean field glassy dynamics out of equilibrium. *Physica A*, 210:48, 1994.
- [40] D Sherrington and S Kirkpatrick. Solvable model of a spin glass. *Phys.Rev.Letters*, 35(26):1792, 1975.
- [41] S Franz and M Mézard. Off equilibrium glassy dynamics: a simple case. *Europhys.lett*, 26(3):209, 1994.
- [42] L Cugliandolo and P Le Doussal. Large time non equilibrium dynamics of a particle in a random potential. *Phys.Rev.E*, 53(2):1525, 1996.
- [43] H Horner. Dynamical mean field theory of the SK-spin glass:I.regularization by bond dynamics. *Zeitschrift für physik*, 57:29, 1984.

- [44] H Horner. Dynamical mean field theory of the SK-spin glass:II.Order parameters and gauge invariance. *Zeitschrift für physik*, 57:39, 1984.
- [45] H Horner. Dynamical mean field theory of the SK-spin glass:III. evidence against ultrametricity. *Zeitschrift für physik*, 66:175, 1987.
- [46] L Cugliandolo and J Kurchan. On the out-of-equilibrium relaxation of the Sherrington-Kirkpatrick model. *Journal of Physics A*, 27:5749, 1994.
- [47] H Horner. Drift creep and pinning of a particle in a correlated potential. *Zeitschrift für physik B*, 100(2):243, 1996.
- [48] L Cugliandolo, D Dean, and J Kurchan. Fluctuation-Dissipation theorems and entropy production in relaxational systems. *Phys.Rev.Letters*, 79(12):2168, 1997.
- [49] C.W Gardiner. *Handbook of Stochastic Methods, for Physics, Chemistry and the Natural Sciences*. Springer-Verlag, 1985.
- [50] J Mullers and A Schmid. Vortex dynamics in disordered type-II superconductors. *Phys.Rev.Letters*, 75(1):136, 1995.
- [51] Koshlev and V Vinokur. Dynamic melting of the vortex lattice. *Phys.Rev.Lett*, 73(26):3580, 1994.
- [52] J Kurchan and L Laloux. Phase space geometry and slow dynamics. *J. of physics A*, 29:1929, 1996.
- [53] H Rieger. The number of solutions of the Thouless-Anderson-Palmer equations for p-spins interaction spin glasses. *Phys.Rev.B*, 46(22):14655, 1992.
- [54] J Kurchan, G Parisi, and M.A Virasoro. Barriers and metastable states as saddle points in the replica approach. *Journal de Physique I(France)*, 3(8):1819, 1993.
- [55] A Barrat and M Mézard. Phase space diffusion and low temperature aging. *Journal de Physique I(France)*, 5:941, 1995.
- [56] S Ciuchi and F De Pasquale. Nonlinear relaxation and ergodicity breakdown in random anisotropy spin glasses. *Nuclear Physics B*, 300:31, 1988.
- [57] L.F Cugliandolo and D.S Dean. Full dynamical solution for a spherical spin glass model. *Journal of Physics A*, 28:4213, 1995.
- [58] H Risken. *The Fokker-Planck equation*. Springer-Verlag.
- [59] H Yoshino. Aging effects of an elastic string diffusing in a disordered media. *Phys.Rev.Letters*, 81:1493, 1998.

# Index

- $a, b$ , Indices de répliques ..... 37  
 RS, Symétrique des répliques ..... 40  
 RSB, Non symétrique des répliques 40
- $B(t)$ , Fonction de corrélation à un temps  
 50  
 $b(t, s)$ , Fonction de corrélation à deux  
 temps ..... 49  
 $\hat{B}(u)$ , Fonction d'échelle autour du pla-  
 teau  $\bar{q}$  ..... 52,  
 62  
 $\tilde{B}(u)$ , Fonction d'échelle correspondant  
 à la relaxation principale (Kin-  
 zelbach et Horner) ..... 52,  
 62
- $C$ , Constante numérique ..... 76  
 $C(t)$ , Fonction de corrélation à un temps  
 50  
 $C_1, C_2, C_3 \dots$ , Constantes numériques  
 ... ..... 87  
 $c(t, s)$ , Fonction de corrélation à deux  
 temps ..... 48
- $D$ , Coefficient de diffusion nu ..... 27  
 $\bar{D}$ , Coefficient de diffusion renormalisé  
 27
- $\vec{e}_1$ , Vecteur de base suivant laquelle la  
 force est exercée ..... 59
- $F$ , Force extérieure (d'ordre 1) ... 59  
 $f(Y)$ , Corrélateur du désordre en grande  
 dimension ..... 36  
 $F_c$ , Force critique ..... 25, 29  
 $\vec{F}(t)$ , Force exercée par le désordre, à  
 grande vitesse ..... 73
- $F_s$ , Force seuil ..... 28  
 $F_0$ , Force critique ..... 28
- $G_{ab}$ , Fonction de Green de la méthode  
 variationnelle ..... 37  
 $g, \tilde{g}$ , Eléments de matrice de  $G_{ab}$  . 37  
 $\hat{G}(u)$ , Forme d'échelle de  $g(\lambda, t)$  . 101  
 $g(\lambda, t)$ , Distribution du carré des coor-  
 données  $\gamma_i(t)$  du gradient . 101
- $\vec{h}(\vec{x})$ , Degré de liberté transverse d'une  
 surface aléatoire ..... 31  
 $H_n$ , Hamiltonien réel ..... 37  
 $\hat{H}_n$ , Hamiltonien d'essai ..... 37  
 $h(t)$ , Fonction de reparamétrisation de  
 la solution de vieillissement 57
- $I(t)$ , Source de la brisure du théorème  
 FD ..... 50
- $J(t)$ , Source des corrélations persistantes  
 dans le temps ..... 50  
 $\vec{j}(t)$ , Terme de source de la fonction-  
 nelle MSR ..... 43  
 $J_{ij}$ , Matrice des corrélations du poten-  
 tiel aléatoire ..... 96
- $m$ , Confinement effectif à  $t = 0$  ... 50  
 $m_i$ , Aimantations d'une solution TAP  
 85  
 $m_c$ , Paramètre de confinement critique  
 52
- $M(t)$ , Norme du gradient ..... 104  
 $m$ , Paramètre de la brisure de symétrie  
 des répliques ..... 40
- $N$ , Dimension de l'espace environnant  
 27

- $n$ , Nombre de répliques ..... 37  
 $n(t)$ , Fonction quantifiant la brisure de la relation FD ..... 62  
 $\hat{n}$ , Fonction d'échelle autour du régime plateau ..... 62  
 $\mathbf{n}(t, t')$ , Fonction quantifiant la brisure de la relation FD à  $T = 0$ . . 88  
 $Q(t)$ , Fonction de corrélation à un temps 60  
 $q(t, s)$ , Fonction de corrélation à deux temps ..... 45  
 $\bar{q}$ , Valeur de plateau de la fonction  $b(t, t')$  88  
 $\bar{q}$ , Paramètre d'Edwards-Anderson 52, 86  
 $\mathbf{Q}$ , Potentiel quadratique stationnaire 104  
 $\mathbf{Q}(t)$ , Forme quadratique correspondant au développement de Taylor de  $V(\vec{x}(t))$  ..... 100  
 $R(t)$ , Fonction de réponse à un temps 50  
 $r(t, s)$ , Fonction de réponse à deux temps 45  
 $S[x, i\tilde{x}]$ , Action de MSR ..... 43  
 $S(t)$ , Décalage entre  $\lambda_{min}$  la plus faible des valeurs propres de  $H$  et 0 97  
 $T$ , Température ..... 27  
 $t$ , Variable de temps ..... 27  
 $t_a(v)$ , Echelle de temps décrivant le régime asymptotique (Horner) 62  
 $t_b(t)$ , Temps caractéristique du régime de vieillissement ..... 58, Temps caractéristique pour parcourir une distance euclidienne d'ordre 1 ..... 88  
 $t_{bal}$ , Temps caractéristique entre le régime balistique et le régime diffusif ..... 110  
 $T_d$ , Température de transition dynamique ..... 52  
 $T_d^-$ , Voisinage inférieur de la température de transition dynamique 75  
 $T_d^+$ , Voisinage supérieur de la température de transition dynamique 75  
 $t_F$ , Temps caractéristique pour la mise en place du régime stationnaire 109  
 $t_f(t)$ , Temps caractéristique de brisure de la relation Fluctuation-Dissipation 88  
 $t_N$ , Temps caractéristique d'apparition des effets de dimension finie 116  
 $t_p(v)$ , Temps associé au régime de «plateau» (Horner) ..... 61  
 $t'_a(v)$ , Dernière échelle de temps de Horner ..... 62  
 $U$ , Barrière d'activation ..... 29  
 $\vec{u}(t)$ , Déplacement (d'ordre 1) .... 59  
 $V(\vec{x})$ , Potentiel désordonné ..... 23  
 $v$ , Vitesse de déplacement de la particule ..... 27  
 $v_{co}$ , Vitesse de cross-over ..... 75  
 $\vec{w}(t)$ , Vecteur unitaire du gradient 104  
 $X$ , Paramètre de brisure du théorème Fluctuation Dissipation .... 57  
 $\vec{x}$ , Coordonnée spatiale ..... 23  
 $\tilde{x}_i(t)$ , Champ conjugué du formalisme MSR ..... 43  
 $x_1$ , Composante suivant la coordonnée 1 59  
 $y_i(t)$ , Coordonnée dans laquelle la forme quadratique  $\mathbf{Q}$  est diagonale 104  
 $Z$ , Fonction de partition canonique 37  
 $\vec{Z}(t)$ , Bruit induit par le désordre . 46  
 $\mathcal{E}(t)$ , Energie intensive  $V(\vec{x})/N$  ... 45  
 $\mathcal{E}_{dyn}$ , Energie calculée grace au champ moyen dynamique ..... 85

- $\mathcal{E}_{geom}$ , Valeur asymptotique de l'énergie, basée sur un argument de géométrie ..... 95  
 $\vec{F}$ , Force extérieure totale (d'ordre  $\sqrt{N}$ ) ..... 58  
 $\mathcal{H}$ , Hamiltonien de surface aléatoire 33  
 $\mathcal{H}_{ij}(\vec{x})$ , hessienne du potentiel aléatoire  $V(\vec{x})$  ..... 85  
 $\mathcal{M}(t)$ , Courbure locale du potentiel (Laplacien) ..... 45  
 $\mathcal{O}(x, \tilde{x})$ , Observable typique ..... 43  
 $\mathcal{P}$ , Distribution de probabilité du potentiel aléatoire ..... 23  
 $\mathcal{V}$ , Corrélateur du désordre gaussien 24  
 $\alpha, \alpha'$ , Exposants de croissance du temps caractéristique  $t_f(t)$  ..... 91  
 $\beta$ , Rapport  $1/kT$  ..... 36  
 $\gamma$ , Exposant de décroissance du corrélateur algébrique ..... 25  
 $\Gamma(t)$ , Préfacteur de la forme d'échelle de  $g(\lambda, t)$  ..... 101  
 $\gamma_i(t)$ , Coordonnée du gradient  $\vec{\nabla}V(\vec{x}(t))$  ..... 100  
 $\delta$ , Exposant ..... 28  
 $\epsilon_{\dot{c}}$ , Exposant de creep de Horner ... 64  
 $\zeta(t)$ , Bruit thermique de Langevin 27  
 $\zeta$ , Exposant de couplage de mode 63  
 $\zeta$ , Exposant de rugosité ..... 33  
 $\eta$ , Coefficient de friction ..... 27  
 $\theta_1$ , Temps caractéristique correspondant au plateau (Kinzelbach et Horner) ..... 52  
 $\theta_2$ , Temps de relaxation principal (Kinzelbach et Horner) ..... 56  
 $\kappa$ , Exposant de décroissance de l'énergie ..... 87  
 $\Lambda$ , Rayon de la distribution semi-circulaire de Wigner ..... 97  
 $\lambda$ , Valeur propre de la hessienne  $\mathcal{H}_{ij}(t)$  ..... 97  
 $\lambda_{min}$ , La plus faible des valeurs propres de la hessienne ..... 95  
 $\mu$ , Confinement harmonique ..... 23  
 $\nu$ , Coefficient de mobilité nu ..... 27  
 $\bar{\nu}$ , Coefficient de mobilité renormalisé ..... 27  
 $\nu$ , Exposant de couplage de mode 52  
 $\nu'$ , Exposant de couplage de mode 56  
 $\xi$ , Longueur de corrélation du désordre ..... 25  
 $\Sigma$ , Paramètre variationnel ..... 40  
 $\Sigma(\omega)$ , «Self-énergie» de la fonction de réponse ..... 72  
 $\sigma_{a,b}, \sigma, \tilde{\sigma}$ , Paramètres de la méthode variationnelle ..... 37  
 $\sigma$ , Contrainte de cisaillement ..... 82  
 $\tau$ , Temps de relaxation de la fonction de réponse ..... 73  
 $\Upsilon$ , Amplitude du désordre gaussien 25  
 $\Phi$ , Variable de couplage de mode . 35  
 $\varphi_2$ , Fonction d'échelle ..... 107  
 $\phi(m)$ , Fonctionnelle des aimantations des états TAP ..... 85  
 $\phi$ , Fonction «de triangle» ..... 57  
 $\varphi_1$ , Fonction d'échelle ..... 106  
 $\varphi_0$ , Fonction d'échelle ..... 106  
 $\chi(\lambda, t)$ , Distribution des  $y_i(t)^2$  ... 104  
 $\psi$ , Exposant de la fonction de reparamétrisation  $h(t) \sim t^\psi$  ..... 91  
 $\omega$ , Vitesse de rotation angulaire .. 82



## Deuxième partie

### Particule avec un ancrage dépendant du temps



# Chapitre 5

## Ancrage dépendant du temps

### 5.1 Introduction

La seconde partie de ce travail de thèse traite de la diffusion classique d'une particule à une dimension, dans des pièges dont l'efficacité dépend du temps de résidence.

Ce modèle a été introduit pour répondre à deux attentes distinctes. La première d'entre elles consiste à trouver un modèle présentant des effets de dynamique lente tout en étant soumis à un forçage extérieur, éventuellement comparable au système modèle des chapitres 2 à 4. La recherche d'un modèle minimal dans lequel surviendrait des effets de plasticité au sein d'un écoulement de particules motive la seconde. L'exemple proposé permet d'aborder successivement ces deux aspects, détaillés dans les deux sections qui suivent. Après un bref rappel de résultats concernant les modèles de pièges à la section 5.4, je présente le travail sous la forme d'un preprint, soumis au journal EPJB. Une conclusion (*sections 5.6, 5.7*) clôt cette partie.

### 5.2 Le forçage des systèmes vitreux

La physique d'un système modèle en mouvement à vitesse finie est celle d'un système vitreux dont les effets de mémoire sont coupés après un temps caractéristique  $t_a$ . Cette interruption est une conséquence soit de la force extérieure, soit du mouvement imprimé par le ressort. Connaître la façon dont les effets vitreux sont interrompus sous l'influence d'un paramètre extérieur est généralement un problème difficile. Par exemple un champ magnétique constant pourrait modifier profondément la dynamique de relaxation d'un verre de spin [1], et une force même faible semble à même de supprimer le vieillissement dans le champ moyen du système modèle<sup>1</sup>(*chapitre 4*). Toutefois, un verre de spin avec champ magnétique est encore susceptible de donner lieu à un authentique équilibre thermodynamique, contrairement au cas d'une particule en mouvement.

Pour trouver un exemple qui puisse éventuellement être comparé au système modèle, on remarque que les effets de vieillissement sont souvent associés à des distributions de

---

1. Cette fragilité serait une conséquence de la «situation de marginalité» de ces systèmes [2].

temps d'attente ne possédant pas de valeur moyenne [3, 4, 5].

Ainsi les marches aléatoires dont les temps d'attente entre pas successifs sont distribués suivant des lois larges (typiquement des distributions de probabilité décroissant comme  $\tau^{-(1+x)}$ ), ont du point de vue de la dynamique des points communs avec les verres de spin : il est impossible de faire apparaître un temps caractéristique  $\theta$  fini qui gouvernerait la constante de diffusion ( $T \cdot \theta^{-1}$ ), et la mobilité ( $\theta^{-1}$ ). Cette absence de temps caractéristique a pour conséquence une diffusion anormale et du vieillissement. Une réalisation physique simple d'une telle marche au hasard consiste en un ensemble de pièges dont la profondeur est distribuée exponentiellement. Une particule saute d'un piège à l'autre et le temps moyen d'attente à l'intérieur d'un piège est donné par la loi d'Arrhénius. Un ensemble de pièges dont les profondeurs ( $E > 0$ ) sont distribuées suivant :

$$p(E)dE = E_0^{-1} \exp\left(-\frac{E}{E_0}\right) dE, \quad (5.1)$$

auxquels sont associés les temps de piégeage caractéristiques, d'Arrhenius :

$$\tau(E) = \omega_0^{-1} \exp(\beta E), \quad (5.2)$$

donne lieu à une distribution de temps d'attente ( $\omega_0 \tau > 1$ ) :

$$\begin{aligned} \pi(\tau)d\tau &= p(\beta^{-1} \ln(\omega_0 \tau)) \frac{dE}{d\tau} d\tau, \\ \pi(\tau) &= \frac{\omega_0}{\beta E_0} (\omega_0 \tau)^{-1-1/(\beta E_0)}. \end{aligned} \quad (5.3)$$

$\pi(\tau)$  cesse de posséder une valeur moyenne dès que  $\beta E_0 > 1$ .

Considérons par exemple un réseau cubique de telles trappes dans un espace de dimension  $D$ . Dès que le premier moment de la distribution  $\pi$  devient infini, la diffusion devient anormale avec une constante de diffusion et une mobilité nulle. Soumise à une force extérieure constante, la position moyenne  $\langle x(t) \rangle$  n'évolue plus que sous-linéairement avec le temps :  $\lim_{t \rightarrow \infty} \langle x(t) \rangle / t = 0$ .

On postule maintenant l'existence d'une généralisation du modèle de trappes ci-dessus, de sorte qu'il devient possible de tirer la particule à l'aide d'un ressort. Le déplacement moyen  $\langle x(t) \rangle$  ne peut qu'être proportionnel au temps. L'expérience de friction avec ressort et l'expérience de friction à force constante vont donner lieu à des comportements très différents. La situation avec ressort semble ne pas avoir été étudiée à ce jour.

Concrètement, il est souhaitable d'éviter de faire intervenir un désordre gelé qui nécessite de faire ensuite des moyennes sur les réalisations possibles de ce désordre. Ensuite, la définition d'un modèle de pièges autorisant la friction avec ressort impose de faire des choix quant à la géométrie du potentiel d'ancrage lui-même et s'avère plus délicat que dans le cas d'une simple force constante (*figure 5.2*).

Le principe retenu est le suivant : le modèle est unidimensionnel, tous les pièges sont identiques. Lorsqu'une particule tombe dans un piège, la profondeur de celui-ci commence à augmenter, ce qui est pris en compte au moyen d'une fonction  $\mathcal{H}(\tau)$

monotone croissante,  $\tau$  étant le laps de temps écoulé depuis l'arrivée de la particule à l'intérieur du piège (*figure 5.1*). Soit  $\Pi(\tau)$  la probabilité pour qu'une particule tombée à l'instant  $\tau = 0$  au fond du piège, y soit encore présente à l'instant  $\tau$ . Une profondeur  $\mathcal{H}$  constante, entraîne pour  $\Pi$  l'équation différentielle suivante :

$$\begin{aligned}\dot{\Pi}(\tau) &= -\omega_0 \exp(-\beta\mathcal{H}) \cdot \Pi(\tau), \\ \Pi(\tau) &= \exp[-\exp(-\beta\mathcal{H}) \cdot \omega_0\tau].\end{aligned}\tag{5.4}$$

Il s'agit d'une décroissance exponentielle ordinaire. Le choix :

$$\beta\mathcal{H}(\tau) = \ln\left(1 + \frac{\omega_0\tau}{\alpha}\right),\tag{5.5}$$

pour la profondeur  $\mathcal{H}(\tau)$  du piège, fait décroître  $\Pi(\tau)$  comme :

$$\begin{aligned}\dot{\Pi}(\tau) &= -\omega_0 \exp(-\beta\mathcal{H}(\tau)) \cdot \Pi(\tau), \\ &= -\frac{\omega_0}{1 + \omega_0\tau/\alpha} \cdot \Pi(\tau), \\ \Pi(\tau) &= \left(1 + \frac{\omega_0\tau}{\alpha}\right)^{-\alpha}.\end{aligned}\tag{5.6}$$

On en déduit la distribution des temps d'attentes,  $\pi(\tau) = -\dot{\Pi}(\tau)$  :

$$\pi(\tau)d\tau = \omega_0 \left(1 + \frac{\omega_0\tau}{\alpha}\right)^{-(1+\alpha)} d\tau,\tag{5.7}$$

qui a bien le comportement asymptotique souhaité. La fonction  $\mathcal{H}(t)$  doit être précisément ajustée car toute modification de  $\mathcal{H}$  modifie fortement le facteur  $\exp(\beta\mathcal{H})$ .

Un comportement de l'énergie d'ancrage croissant comme  $\mathcal{H}(\tau) \simeq T \ln(\tau)$  semble assez générique, commun à la fois au modèle de Sinai ( $\mathcal{H}$  désigne alors la hauteur typique de la barrière à franchir, après un temps  $\tau$ , pour diffuser plus loin) [3], et au modèle de trappes en dimension infinie ( $\mathcal{H}$  étant la valeur moyenne de l'énergie d'ancrage de la particule après un temps  $\tau$ .) [4].

En définissant la probabilité d'échappement par rapport à la hauteur des barrières situées de part et d'autre du piège, il devient possible d'inclure l'effet d'un ressort tirant la particule (*figure 5.2*).

D'autre part, à force constante faible ou nulle, le comportement de la particule est celui d'une marche au hasard, avec des temps d'attente distribués suivant la loi 5.7. Enfin, ce modèle n'est pas à proprement parler un système désordonné car tous les sites sont identiques.

### 5.3 Un modèle minimal de plasticité

Considérons un ensemble de particules sur un substrat. Certaines de ces particules y sont solidement accrochées, tandis que d'autres peuvent se déplacer librement. Sous

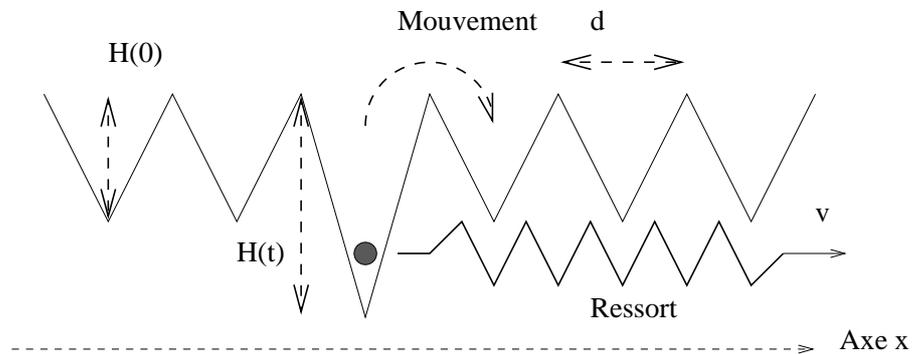


FIG. 5.1 – Ce dessin illustre la notion de piège dépendant du temps. Dès qu'une particule tombe à l'intérieur d'une trappe, la profondeur de celle-ci commence à croître (fonction  $\mathcal{H}(t)$ ). Si la particule saute vers le site voisin, le compteur est remis à zéro.

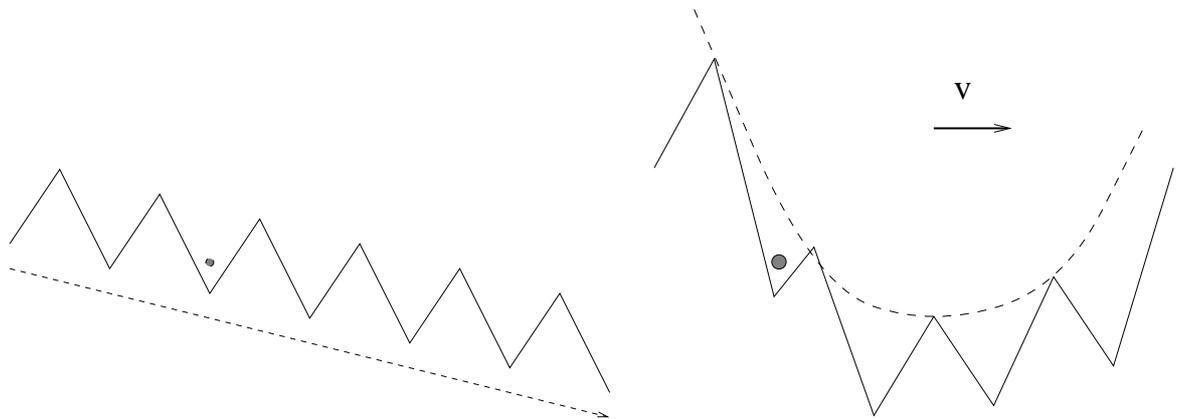


FIG. 5.2 – Figure de gauche : illustration d'un potentiel en dent de scie, incliné à cause d'une force constante. Figure de droite : potentiel en dent de scie auquel est superposé un potentiel harmonique se déplaçant à vitesse constante  $v$ . Dans le premier cas, le potentiel est complètement indépendant du temps. Dans le second, les barrières évoluent constamment avec le déplacement du ressort. La particule, sur le schéma, est sur le point de se dépiéger. Dans une expérience de friction avec ressort il faut traiter de façon dynamique le dépiégeage de la particule dont la probabilité dépend de la hauteur des barrières droite et gauche à chaque instant.

l'effet d'une force exercée, les particules libres se mettent en mouvement, laissant sur place les particules ancrées. Le flot de particules est très inhomogène, avec de forts cisaillements.

Lorsque les particules sont dans une phase cristalline, un différentiel de vitesse prolongé entre particules voisines déchire à coup sûr la structure ordonnée, de sorte que le mouvement des particules ne peut plus être décrit par une théorie élastique. Dans le cas d'un ancrage fort, des simulations numériques concordantes montrent que l'écoulement de particules en interaction, à deux dimensions, a lieu à l'intérieur de canaux, orientés longitudinalement à la force [6, 7].

Le déplacement d'une structure ordonnée sur un substrat désordonné est un sujet de recherche très actif en ce moment, et une des questions les plus importantes consiste à déterminer le domaine de stabilité de la phase cristalline «élastique» en mouvement. Des travaux théoriques ont été entrepris pour déterminer si ce flot de particules se déplace de façon ordonnée («cristal en mouvement»), ou désordonné («smectique en mouvement») [8, 9].

Le rôle de la vitesse d'entraînement est déterminant. Si l'ensemble de la structure se déplace très lentement, alors l'existence d'un piègeage individuel faible ne sera pas dramatique car la particule finira par se dépiéger avant que l'ensemble de la structure n'ait beaucoup avancé. A l'inverse, une vitesse de déplacement très élevée signifie généralement que la force critique de désancrage est dépassée. Cette situation est favorable à la remise en ordre des particules sous l'effet de leurs interactions [10]. C'est donc bien à vitesse intermédiaire que les effets de plasticité doivent se manifester.

La question posée dans le présent travail est de savoir si un ancrage dépendant du temps peut favoriser l'apparition de cisaillement au sein d'un écoulement de particules.

Plusieurs éléments laissent penser que c'est bien dans ce sens qu'irait l'introduction d'un tel «ancrage dynamique», car plus une particule reste longtemps piégée au même endroit, plus il devient difficile de l'en décrocher. Cet effet favorise les chances de voir coexister des domaines fortement ancrés et des domaines libres, sans que le substrat présente pour autant de fortes inhomogénéités spatiales.

Une notion similaire d'accrochage sujet à vieillissement a été introduite dans le contexte de la friction solide pour expliquer le mouvement «stick-slip» [11]<sup>2</sup>.

Pour justifier un tel ancrage dépendant du temps, on peut prendre le cas d'une ligne de vortex dans un supraconducteur à haute température critique en exemple. Placée dans un potentiel désordonné, la ligne va chercher à s'ajuster au mieux au désordre de façon à minimiser son énergie. Cette optimisation nécessite de temps à autre des réorganisations portant sur des segments de longueur  $l(\tau)$  de vortex. L'évolution avec le temps de l'ancrage de la ligne s'apparente à une croissance de domaine (la longueur  $l(\tau)$ ) en milieu désordonné, et conduit à une énergie d'ancrage lentement croissante avec le temps<sup>3</sup>. Plus généralement, cette dépendance en temps reflétera l'effet de degrés de

---

2. J'ai découvert cette référence après l'achèvement de ce travail.

3. La théorie «de scaling» de FISHER et HUSE des verres de spin prédit des domaines de taille  $R(t) \sim E(t)^\delta$  dont l'énergie  $E(t)$  croît logarithmiquement avec le temps (sous-entendu le temps  $t$  nécessaire pour activer une barrière d'énergie  $E$ ). [12, 13, 14]. L'argument se transpose directement à

liberté internes ou transverses de l'objet.

Le modèle présenté ici doit être considéré comme un premier pas modeste en direction de l'étude de l'apparition du cisaillement lors du désancrage d'une collection d'objets. Il s'agit d'un modèle à une particule. L'effet des particules environnantes est pris en compte par un potentiel quadratique de confinement (ou potentiel de cage) autour de la particule test. L'ancrage dépendant du temps est matérialisé par des pièges dont la profondeur croît d'une valeur  $\mathcal{H}(\tau = 0)$  à une valeur  $\mathcal{H}(\tau = \infty)$ . Pour simplifier, seul a été considéré un profil de  $\mathcal{H}(\tau)$  ayant un profil de marche.

$$\begin{cases} \mathcal{H}(\tau) = \mathcal{H}_1 & \text{si } \tau < t_s; \\ \mathcal{H}(\tau) = \mathcal{H}_2 & \text{si } \tau > t_s; \end{cases} \quad (5.8)$$

et  $\mathcal{H}_2 > \mathcal{H}_1$ .

Ainsi, les deux exemples mentionnés en sections 5.2 et 5.3, se modélisent de façon semblable. L'étude est menée grâce à l'outil numérique. Seul le «moteur» de la simulation, c'est-à-dire la génération des temps d'attente diffère d'un cas à l'autre.

## 5.4 Rappel sur la dynamique de trappes

Rappelons ici l'un des principaux résultats concernant une marche au hasard dont les temps d'attente sont distribués suivant une distribution algébrique large. Cette situation, qualifiée de «marche au hasard en temps continu» (CTRW) dans la référence [15], ne doit pas être confondue avec les expériences de diffusion dans des trappes distribuées exponentiellement en énergie. Dans le premier cas, le marcheur tire au hasard le temps d'attente avant de faire le pas suivant, et la distribution des temps d'attente ne dépend pas de la position du marcheur. Cette situation est celle qui se rapproche le plus du modèle de friction proposé en section 5.2. Dans le second cas, le temps de piégeage est déterminée par la profondeur de la trappe où le marcheur se tient. Cela induit des corrélations significatives entre la position du marcheur et les temps d'attente, et donne lieu à des résultats sensiblement différents, en petite dimension d'espace<sup>4</sup>.

Une force constante faible est exercée de sorte que la probabilité d'aller à droite  $p_+$  est supérieure à la probabilité d'aller à gauche  $p_-$ .  $p_+ + p_- = 1$  et, en vertu du principe du bilan détaillé,  $p_+/p_- = \exp(2\beta Fd)$ . On en déduit la différence  $p_+ - p_- = \tanh(\beta Fd)$ .

La distribution du temps d'attente entre deux sauts successifs est  $\{\pi(\tau) = \alpha\tau^{-(1+\alpha)}, \tau > 1\}$ . On ne se préoccupe pas du mécanisme à l'œuvre pour qu'il en soit ainsi. Ce peut être par exemple un piège dont la profondeur croît logarithmiquement, ou encore un «site composite» (lui-même fait de sous-sites).

Asymptotiquement, la distance moyenne parcourue dépend du nombre de sauts effectués :

$$\langle x_N \rangle = Nd (p_+ - p_-)$$

---

la ligne élastique.

4. La dimension critique supérieure en deçà de laquelle ces corrélations sont essentielles est 2 [15].

$$= Nd \tanh(\beta Fd) \quad (5.9)$$

Le temps nécessaire pour accomplir les  $N$  sauts est :

$$t_N = \tau_1 + \tau_2 + \cdots + \tau_N.$$

$\tau_i$  désigne le temps d'attente du  $i$ -ème saut. Le passage de  $t_N$  à  $N_t$ , nombre de sauts effectués après un temps  $t$ , est le point difficile du raisonnement.  $t_N$  est la somme de  $N$  variables  $\tau_i$  indépendantes. Un calcul de la distribution de probabilité de la somme des  $N$  variables aléatoires, prouve que si  $0 < \alpha < 1$ , alors la combinaison  $t/N^{1/\alpha}$  est distribuée suivant la fonction d'échelle :

$$p_N(t_N) = \frac{1}{N^{1/\alpha}} L_{(N),\alpha} \left( \frac{t_N}{N^{1/\alpha}} \right). \quad (5.10)$$

La suite de fonction  $L_{(N),\alpha}$  converge (simplement) vers une distribution limite dite «loi de Lévy stable».

On en déduit que nombre typique de sauts  $N$  effectués dépend du temps comme  $N \sim t^\alpha$ . Le déplacement  $x(t)$  de la particule sous l'influence de la force  $F$  est :

$$x(t) \sim d \tanh(\beta d F) t^\alpha, \quad (5.11)$$

soit, en linéarisant la tangente hyperbolique,

$$x(t) \sim \beta d^2 F t^\alpha. \quad (5.12)$$

Le déplacement est linéaire dans la force appliquée, mais pas dans le temps, tout comme au chapitre 4, page 111. Le signe  $\sim$  de l'équation 5.12 cache en fait que les fluctuations  $\Delta x(t)$  de  $x(t)$  d'une réalisation à l'autre des temps d'attente  $\tau_i$ , sont du même ordre de grandeur que  $x(t)$  lui-même.

Il suffit pour le vérifier de connaître la distribution de la variable  $N_t$ . La probabilité d'avoir effectué exactement  $N$  sauts après un temps  $t$  est<sup>5</sup> :

$$p(N_t) = \frac{t}{\alpha N^{1+1/\alpha}} L_{(N),\alpha} \left( \frac{t}{N^{1/\alpha}} \right). \quad (5.13)$$

On en déduit la distribution du rapport  $X = N/t^\alpha$  :

$$p(X)dX = \frac{dX}{\alpha X^{1+1/\alpha}} L_\alpha \left( X^{-1/\alpha} \right). \quad (5.14)$$

La variable  $X$ , proportionnelle au rapport  $x(t)/t^\alpha$  ne se centre pas, même si  $N$  tend vers l'infini. Cela constitue une différence majeure avec les situations de diffusion normale où  $x(t)/t$  fluctue de  $\mathcal{O}(1/\sqrt{t})$  autour de la vitesse moyenne  $v$ . Ces marches au hasard ne sont pas automoyennantes [17].

---

5. La connexion entre  $t_N$  et  $N_t$  se fait au travers des fonctions de distribution [16], après avoir remarqué que la probabilité d'avoir fait au moins  $N$  sauts durant l'intervalle de temps  $t$  est égale à la probabilité qu'il faille un temps plus petit que  $t$  pour effectuer exactement  $N$  sauts.

Supposons maintenant que la distribution des temps d'attente soit coupée au delà de  $\theta$  très grand devant 1.

$$\begin{aligned}\pi(\tau)d\tau &= \frac{\alpha\tau^{-(1+\alpha)}}{1-\theta^{-\alpha}} d\tau, \\ &\simeq \alpha\tau^{-(1+\alpha)} d\tau, \text{ si } 1 < \tau < \theta, \\ \pi(\tau)d\tau &= 0, \text{ sinon.}\end{aligned}$$

Le temps d'attente moyen est :

$$\int_1^\theta d\tau \tau \pi(\tau) \simeq \frac{\alpha}{1-\alpha} \theta^{1-\alpha}. \quad (5.15)$$

Le déplacement  $x(t)$  se comporte aux temps longs devant  $\theta$ , comme :

$$\begin{aligned}x(t) &= d \tanh(\beta d F) N(t) \\ &\simeq (\beta d^2 F) \left( \frac{1-\alpha}{\alpha} \right) t \theta^{\alpha-1}.\end{aligned} \quad (5.16)$$

Ce comportement se recolle bien avec le déplacement  $x(t) \sim t^\alpha$  observé pour  $t < \theta$ . La transition entre les régimes a lieu lorsque  $t \sim \theta$ .

## 5.5 Présentation du travail

## 5.6 Conclusion sur la dynamique vitreuse

Le champ moyen le plus simple consiste à supposer la force  $F$  du ressort constante et à appliquer le résultat de l'équation 5.16, avec un temps de coupure  $\theta$  égal à  $1/v$ , ordre de grandeur des temps d'attente les plus longs. La condition d'autocohérence  $x(t) = vt$  implique :

$$\begin{aligned} vt &= F t v^{1-\alpha} \\ 1 &= F v^{-\alpha} \end{aligned} \quad (5.17)$$

Ce champ moyen prédit une caractéristique sous-linéaire en loi de puissance  $F \sim v^\alpha$ . Or les simulations penchent en faveur d'un seuil à vitesse finie.

L'échec de ce champ moyen est dû à ce que la distribution des allongements ne se pique pas autour d'une valeur moyenne, mais reste de largeur finie.

Le second champ moyen envisageable porte sur la profondeur des trappes  $\mathcal{H}$ . L'approximation consiste à supposer les trappes de profondeur constante  $\langle \mathcal{H} \rangle = \mathcal{H}(1/v)$ , et la force  $F$  constante également. C'est en substance la nature de l'approximation faite en référence [11]. La relation force-déplacement devient :

$$x(t) = F t \exp(-\beta \mathcal{H}(1/v)). \quad (5.18)$$

Étant donné que  $\exp(-\beta \mathcal{H}(1/v))$  se comporte comme  $v$ , la relation 5.18 devient  $vt = Fvt$ , soit encore  $F = \text{Cste}$ . Ce champ moyen prédit une force seuil lorsque la vitesse  $v$  tend vers zéro, ce qui est le bon résultat. Bien que les temps de piégeage de l'ordre de  $1/v$  ne soient pas les plus fréquents, ce sont eux qui dominent la valeur moyenne de la profondeur des pièges  $\mathcal{H}$ . Cette propriété ne surprend pas dans le contexte des distributions larges de temps d'attente.

Cette étude a permis de comprendre quelle était la contrepartie de la diffusion anormale due à une large distribution de temps d'attente, lorsque la friction est exercée au moyen d'un ressort. Le déplacement  $x(t) \sim t^\alpha$  sous-linéaire et la variable  $x(t)/t^\alpha$  non automoyennante, se muent en une caractéristique force-vitesse à seuil et une distribution des allongements du ressort  $x(t)$  large, qui ne se centre pas autour de zéro.

## 5.7 Le cisaillement peut-il être induit par un ancrage dépendant du temps ?

La modification brusque de la hauteur du piège à l'instant  $t_s$  est à l'origine d'un pic dans les fluctuations, absent lorsque la hauteur de barrière est constante (faible ou forte).

Le rapport de la fluctuation quadratique  $\langle x^2(t) \rangle$  à la fluctuation d'équilibre prend des valeurs comprises entre 3 et 4, et se produit pour des vitesses telles que  $vt_s \simeq 0.3$ . La distribution des positions de la particule à vitesse intermédiaire n'est pas gaussienne,

et asymétrique, avec une queue du côté de la particule «en retard» par rapport à sa vitesse moyenne.

Ce modèle n'est bien sûr pas utilisable en l'état pour l'étude d'un cas réaliste. La valeur du pic de fluctuation semble cependant suffisante pour encourager une investigation dans un cas plus réaliste, mettant en jeu plusieurs particules en interaction, et une fonction de vieillissement, avec un age effectif donné par :

$$\phi(t) = \int_{-\infty}^t ds \exp\left(-\frac{\|\vec{x}(t) - \vec{x}(s)\|}{D}\right), \quad (5.19)$$

introduit dans le contexte de la friction solide [11].

Cette suractivité à vitesse intermédiaire apparaît comme une version affaiblie du mouvement «stick-slip» de la friction solide.

# Bibliographie

- [1] L.F Cugliandolo and D.S Dean. On the dynamics of a spherical spin-glass in a magnetic field. *Journal of Physics A*, 28:L453, 1995.
- [2] L.F Cugliandolo, J Kurchan, and L Peliti. Energy flow, partial equilibration, and effective temperatures in systems with flow dynamics. *Phys.Rev.E*, 55:3898, 1997.
- [3] M Feigel'man and V Vinokur. On the stochastic transport in disordered systems. *Journal de Physique I(France)*, 49:1731, 1988.
- [4] J.P Bouchaud. Weak ergodicity breaking and aging in disordered systems. *Journal de Physique*, 2(9):1705, 1992.
- [5] A Barrat and M Mézard. Phase space diffusion and low temperature aging. *Journal de Physique I(France)*, 5:941, 1995.
- [6] A Brass and H.J Jensen. Models of flux pinning in the quasistatic limit. *Phys.Rev.B*, 39(1):102, 1989.
- [7] F Nori. Intermittently flowing rivers of quantized magnetic flux. *Science*, 271:1373, 1996 March 8.
- [8] L Balents, C Marchetti, and L Radzihovski. Non equilibrium steady state of driven periodic media. *Phys.Rev.B*, 57(13):7705, 1988.
- [9] T Giamarchi and P Le Doussal. Moving glass phase of driven lattice. *preprint cond-mat/*, 9512, 1996.
- [10] Koselev and V Vinokur. Dynamic melting of the vortex lattice. *Phys.Rev.Lett*, 73(26):3580, 1994.
- [11] F Heslot, T Baumberger, B Perrin, B Caroli, and C Caroli. Creep, stick-slip, and dry-friction dynamics: Experiments and a heuristic model. *Phys.Rev.E*, 49:4973, 1994.
- [12] D.S Fisher and D.A Huse. Non equilibrium dynamics of spin-glasses. *Phys.Rev.B*, 38(1):373, 1988.

- [13] D.S Fisher and D.A Huse. Equilibrium behaviour of the spin glass ordered phase. *Phys.Rev.B*, 38(1):386, 1988.
- [14] D.A Huse. Monte Carlo simulation study of domain growth in a Ising spin glass. *Phys.Rev.B*, 43(10):8673, 1991.
- [15] J.P Bouchaud and A Georges. Anomalous diffusion in disordered media: statistical mechanisms, models and physical applications. *Physics Reports*, 195(45):127, 1987.
- [16] W Feller. *An introduction to probability theory and its applications*. Wiley, 1950.
- [17] B Derrida. From random walks to spin glasses. *Physica D*, 107:186, 1997.

## Troisième partie

Détermination *ab-initio* du  
diagramme de phase des sphères  
dures en présence de désordre



# Chapitre 6

## Introduction : Transitions structurales.

Ce chapitre introduit les notions fondamentales concernant la théorie de la fonctionnelle densité classique, et plus particulièrement la méthode de Ramakrishnan-Youssouf (*sections 6.2, 6.3, 6.4*). L'équation intégrale HNC est introduite et discutée à la section 6.5.

L'originalité de ce travail vient de l'addition d'un potentiel extérieur, gaussien désordonné. La méthode de réplique utilisée pour y parvenir est exposée en section 6.6.

La section 6.7 rappelle brièvement ce qu'est la transition de verre structural, tandis que la section suivante (6.8) explique comment M.MÉZARD et G.PARISI se proposent de décrire la thermodynamique, et en partie la dynamique, des verres structuraux.

La dernière section (6.9) est consacrée aux spécificités du fluide de sphères dures.

### 6.1 Motivations

La théorie de la fonctionnelle densité est à la base de méthodes permettant d'étudier la transition liquide  $\leftrightarrow$  solide cristallin. Ces méthodes se proposent de prédire quantitativement la position du point de transition, le changement de volume ainsi que l'ordre cristallin de la phase solide, en se basant uniquement sur la structure microscopique de la phase liquide à l'équilibre, et sans introduire de paramètre ajustable<sup>1</sup>. La théorie de Ramakrishnan-Youssouf (RY), à laquelle cette partie fait référence, constitue l'une des premières et des plus simples de telles méthodes [1, 2].

Récemment a été mentionnée la possibilité d'étudier la transition de verre structural grâce à une méthode de répliques mettant en jeu les fonctions de corrélation d'équilibre des phases liquide et verre, celles-là même qui servent à déterminer le point de cristallisation du liquide [3]. De plus, ce formalisme permet aisément d'introduire un désordre extrinsèque, c'est-à-dire un potentiel désordonné aléatoire, fixe dans le référentiel de

---

1. Il s'agit d'un progrès sensible comparé à l'approche élémentaire de Lindemann, qui fait intervenir une constante arbitraire.

l'observateur, et agissant sur les particules du fluide.

Il est également possible d'aborder la transition liquide-cristal, en présence d'un désordre extrinsèque faible, grâce à une extension de la théorie RY, également fondée sur l'astuce des répliques. Cela a été accompli par G.MENON et C.DASGUPTA [4], puis MENON ET AL [5] dans l'étude des vortex du composé supra  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ .

Il devient par conséquent envisageable de tracer un diagramme de phase liquide-verre-cristal (LVC) pour un ensemble commun de paramètres<sup>2</sup>. L'absence de paramètre ajustable fait que cette approche peut être qualifiée de *ab-initio*. Nous nourrissons l'espoir que les lignes de transition liquide-verre et liquide-cristal puissent se croiser pour une valeur critique du désordre  $\delta_c$ , se conformant ainsi aux observations expérimentales concernant par exemple le composé  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ , (*figure 6.1*).

Ce travail a pour but de déterminer s'il est possible de mener à bien le tracé du diagramme de phase, dans le cas d'un système plus abordable que les vortex. Pour cela, nous nous sommes limités, dans un premier temps, au **fluide de sphères dures**, en présence d'un désordre extrinsèque. Ce chapitre introduit les concepts nécessaires pour entreprendre la détermination du diagramme LVC. Le chapitre suivant présente les résultats concernant la nature des lignes de transition liquide-verre (LV) et permet d'établir un protocole, présenté en conclusion, pour des applications futures à des cas plus réalistes.

## 6.2 Description microscopique d'une phase liquide

### 6.2.1 L'ensemble grand-canonique

Le diagramme de phase dont il est question concerne des particules classiques interagissant par paires. L'énergie d'interaction de  $N$  particules est :

$$\hat{U}_{int}\{\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N\} = \frac{1}{2} \sum_{(i \neq j)=1}^N v^{(1)}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|). \quad (6.1)$$

Les particules interagissent éventuellement avec un potentiel extérieur à un corps :

$$\hat{U}_{ext}\{\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N\} = \sum_{i=1}^N \Phi(\vec{r}_i). \quad (6.2)$$

La somme des deux termes définit le hamiltonien des positions  $\mathcal{H}_p\{\vec{r}_i\}$ . Dans tout ce travail, les moyennes statistiques d'ensemble ont «force de loi». Ainsi, les phases (solide S, liquide L, verre V) et les valeurs moyennes se rapportent à ces moyennes d'ensemble, qualifiées d'exactes, que les diverses approximations (RY, HNC) sont vouées à reproduire au mieux.

---

2. Il est courant, (*cf chapitre 1*) de considérer qu'augmenter le champ magnétique revient à «augmenter le désordre», où plus exactement, augmenter l'effet du désordre. Le plan de paramètres champ magnétique-température pour les vortex, est l'analogie du plan désordre-densité pour les sphères dures.

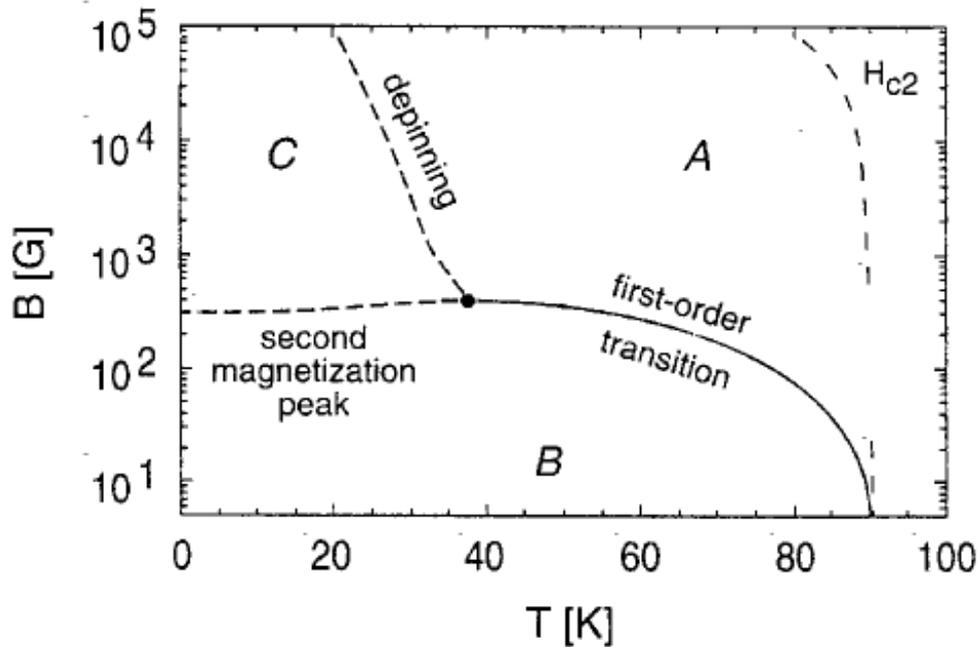


FIG. 6.1 – Schematic vortex matter phase diagram in BSCCO (on a logarithmic scale). The major part of the diagram is occupied by phase A with a vortex liquid (or a gaz of vortex pancakes). Phase B is a rather ordered solid quasilattice, whereas phase C is a highly disordered vortex solid. At elevated temperatures the quasilattice is destroyed by thermally-induced melting (or sublimation) at the FOT. At low temperature a disorder driven solid-solid transition occurs at the anomalous second magnetization peak. The disordered solid, C, melts continuously at the depinning line. *Extrait de B.Kaykovich, M.Konczykowski, E.Zeldov, R.A.Doyle, D.Majer, P.H.Kes et T.W.Li, Phys.Rev.B (Rapid Com), volume 56(2), page R517, 1997.* Le «depinning» (phase A-phase C), est généralement associé à un changement de phase solide-liquide où le coefficient de cisaillement s'effondre. Cette transition est continue. La ligne entre B et C n'est pas concernée par ce chapitre.

La théorie de la fonctionnelle densité s'exprime dans l'ensemble grand-canonique. La grande fonction de partition  $\Xi(\beta, V, \mu, \Phi(\vec{r}), v^{(1)}(r))$  est définie comme :

$$\begin{aligned} \Xi(\dots) &= \sum_{M=0}^{\infty} \frac{e^{\beta\mu M}}{M!} \left\{ \int \prod_{i=1}^M \left( \frac{d\vec{r}_i d\vec{p}_i}{h^3} \right) \exp \left[ -\beta \mathcal{H}_p\{\vec{r}_i\} - \beta \sum_{i=1}^M \frac{p_i^2}{2m} \right] \right\}; \quad (6.3) \\ &= \sum_{M=0}^{\infty} \frac{e^{\beta\mu M}}{M!} \frac{\int_V \prod_{i=1}^M d\vec{r}_i \exp[-\beta \mathcal{H}_p\{\vec{r}_i\}]}{\Lambda^{3M}}. \end{aligned}$$

$\beta = 1/k_B T$  est le paramètre habituel du facteur de Boltzmann,  $T$  la température,  $\mu$  le potentiel chimique,  $V$  le volume du système,  $\mathcal{H}_p$  le hamiltonien des positions,  $M$  le nombre de particules,  $h$  la constante de Planck,  $p^2/2m$  l'énergie cinétique de chaque particule. Lorsque  $\Lambda$  résulte d'une intégration sur les impulsions, il s'agit de la longueur d'onde thermique de de Broglie :

$$\Lambda(T) = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi m k_B T}}, \quad (6.4)$$

supposée petite devant la distance inter-particules. Les vortex cependant n'obéissent pas à une dynamique hamiltonienne, et pour rester général on évitera d'explicitier  $\Lambda$ .

L'observable la plus simple du système est l'opérateur densité à un corps  $\hat{\rho}_M(\vec{r}) = \sum_{i=1}^M \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t))$ .  $\int_{\Sigma} \hat{\rho}$  compte le nombre de particules présentes dans un volume fixé  $\Sigma$ . La valeur moyenne de  $\hat{\rho}$  est le paramètre de densité habituel ( $\langle \rangle_{GC}$  désignant la moyenne grand-canonique d'une observable) :

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r}) &= \langle \hat{\rho}_M(\vec{r}) \rangle_{GC} \\ &= \frac{1}{\Xi} \sum_{M=0}^{\infty} \frac{e^{\beta\mu M} \Lambda^{-3M}}{M!} \int_V \prod_{i=1}^{\infty} d\vec{r}_i \hat{\rho}_M(\vec{r}) \exp[-\beta \mathcal{H}_p\{\vec{r}_i\}] \end{aligned} \quad (6.5)$$

$\rho(\vec{r})$  est constante dans un liquide, homogène par définition, et modulée périodiquement dans un cristal. Reprenant l'expression d'origine  $\mathcal{H}_p = \hat{U}_{int} + \hat{U}_{ext}$ , on observe que  $\rho(\vec{r})$  s'obtient comme une dérivée fonctionnelle :

$$\begin{aligned} \hat{U}_{ext} &= \int d\vec{r} \hat{\rho}(\vec{r}) \Phi(\vec{r}) \\ \rho(\vec{r}) &= -k_B T \frac{\delta \ln \Xi}{\delta \Phi(\vec{r})} \\ &= k_B T \frac{\delta \ln \Xi}{\delta (\mu - \Phi(\vec{r}))} \end{aligned} \quad (6.6)$$

### 6.2.2 La fonction de corrélation de paires

Par une nouvelle dérivation de l'équation 6.6, on obtient,

$$(kT)^2 \frac{\delta^2 \ln \Xi}{\delta (\mu - \Phi(\vec{r})) \delta (\mu - \Phi(\vec{r}'))} = \langle \hat{\rho}(\vec{r}) \hat{\rho}(\vec{r}') \rangle_{GC} - \langle \hat{\rho}(\vec{r}) \rangle_{GC} \langle \hat{\rho}(\vec{r}') \rangle_{GC} \quad (6.7)$$

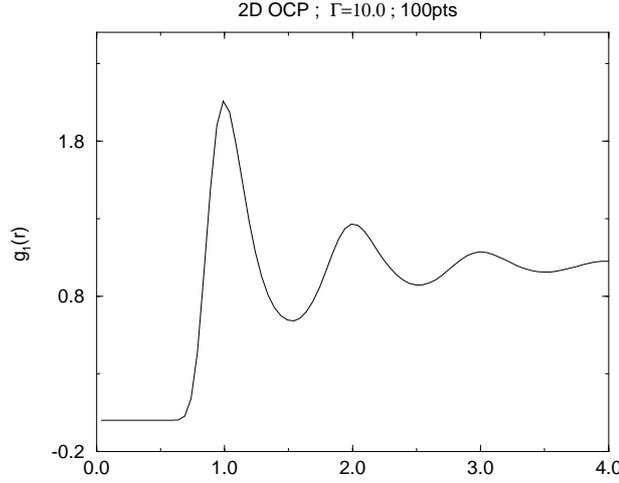


FIG. 6.2 – Exemple de fonction de corrélation de paires. Plasma à une composante bidimensionnel (2D OCP), dans l'approximation HNC.

Le produit des opérateurs de densité se réécrit  $\hat{\rho}(\vec{r})\hat{\rho}(\vec{r}') = \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \cdot \delta(\vec{r}' - \vec{r}') + \sum_{i \neq j} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)\delta(\vec{r}' - \vec{r}_j)$ , et définit la fonction de corrélation de paires  $g(\vec{r}, \vec{r}')$ :

$$\langle \hat{\rho}(\vec{r})\hat{\rho}(\vec{r}') \rangle - \langle \hat{\rho}(\vec{r}) \rangle \langle \hat{\rho}(\vec{r}') \rangle = \rho(\vec{r})\delta(\vec{r} - \vec{r}') + \rho(\vec{r})\rho(\vec{r}') [g(\vec{r}, \vec{r}') - 1]. \quad (6.8)$$

$\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')g(\vec{r}, \vec{r}')d^3\vec{r}d^3\vec{r}'$  est la probabilité d'observer simultanément une particule située en  $\vec{r}$  (à  $d^3\vec{r}$  près) et une particule située en  $\vec{r}'$  (à  $d^3\vec{r}'$  près). Ainsi définie,  $g(\vec{r}, \vec{r}')$  est sans dimension, et tend vers 1 lorsque la séparation  $|\vec{r} - \vec{r}'|$  tend vers l'infini.

Dans une phase homogène,  $g$  devient une fonction de  $|\vec{r} - \vec{r}'|$ . Le cas  $g(r) = 1$  est celui du gaz parfait (particules sans interaction) où les positions des différentes particules ne sont pas corrélées. Lorsque le potentiel d'interaction diverge à l'origine (sphères dures, plasma), on a  $\lim_{r \rightarrow 0} g(r) = 0$ . Dans un fluide dilué, tel un gaz,  $g(r)$  passe de façon monotone de sa valeur  $g(r = 0)$  à sa valeur asymptotique  $g(\infty) = 1$ . Si la densité est assez élevée, et la température assez basse, les particules du fluide s'arrangent localement et la fonction  $g(r)$  présente alors une succession d'oscillations amorties. Le premier pic est situé à une distance de l'origine de l'ordre de la distance inter-particules  $a_0$ . L'aire comprise sous le premier pic, est une estimation du nombre de particules formant la première couche autour de la particule centrale, de l'ordre de 12. Un exemple de fonction  $g(r)$  est présenté sur la figure 6.2:

La fonction  $h(r)$ :

$$h(r) = g(r) - 1 \quad (6.9)$$

peut être utilisée en lieu et place de  $g(r)$ . Génériquement,  $\lim_{r \rightarrow \infty} h(r) = 0$ .

L'opérateur de densité  $\rho^2 g(|\vec{r} - \vec{r}'|)$  permet d'exprimer la valeur moyenne canonique de toutes les observables «à deux corps». Ainsi l'énergie interne, et la pression (th. du

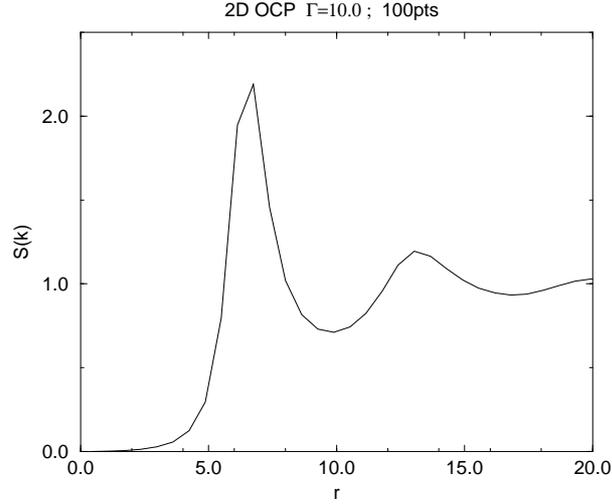


FIG. 6.3 – Exemple de facteur de structure. Plasma à une composante bidimensionnel (2D-OCP), dans l'approximation HNC.

viriel) s'écrivent [6].

$$\begin{aligned} U_{int} &= \langle \hat{U}_{int} \rangle_{GC} \\ &= \frac{N\rho}{2} \int_0^\infty (4\pi r^2) dr g(r) v^{(1)}(r), \end{aligned} \quad (6.10)$$

$$\frac{\beta P}{\rho} = 1 - \frac{\beta\rho}{6} \int_0^\infty (4\pi r^2) dr g(r) r \frac{d}{dr} v^{(1)}(r), \quad (6.11)$$

$$= 1 + 4 \left( \frac{\pi\rho d^3}{6} \right) g(d), \quad (6.12)$$

la dernière expression étant l'application de la précédente au cas particulier des sphères dures ( $d$  diamètre d'une sphère dure).

### 6.2.3 Le facteur de structure d'une phase liquide

Le facteur de structure  $S(k)$  d'un liquide, est égal à  $1 + \rho\tilde{h}(k)$ , où  $\tilde{h}(k)$  est la transformée de Fourier de  $h(r) = g(r) - 1$ . Le facteur de structure d'un liquide dense prend une valeur finie à l'origine  $k = 0$ , possède un pic à  $k_m \simeq 2\pi/a_0$ , puis des oscillations amorties vers 1 lorsque  $k \rightarrow \infty$  (figure 6.3). Cette fonction de corrélation joue un grand rôle dans l'interprétation d'expériences de diffraction de neutrons, et le premier pic de  $S(k)$  explique l'anneau de diffraction généralement observé.

Il est possible de montrer que  $S(k = 0)$  est lié à la compressibilité isotherme du

fluide :

$$\begin{aligned}\chi_T &= -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,N} \\ &= \frac{S(k=0)}{\rho k_B T}\end{aligned}\quad (6.13)$$

De même,  $S(k)$  est proportionnelle à la susceptibilité du fluide vis-à-vis d'une perturbation modulée (champ extérieur) de vecteur d'onde  $k$ . L'existence du premier pic à  $k = k_m$  entraîne que le liquide aura facilement tendance à se moduler suivant le vecteur d'onde  $k_m$ . Il s'agit là d'un effet précurseur du passage à la forme cristalline. JP.HANSEN et L.VERLET ont observé, sur des expériences de dynamique moléculaire que les liquides ont tendance à cristalliser dès que  $S(k_m)$  devient supérieur à 2.85 [7]. Cette valeur semble universelle, peu dépendante des interactions entre particules<sup>3</sup>. Ce critère est en quelque sorte un critère de Lindemann «à l'envers».

## 6.3 Fluctuations de la densité et cristallisation

### 6.3.1 Particules sans interaction

Lorsque les particules sont sans interaction ( $v^{(1)} = 0$ ) mais plongées dans un champ extérieur  $\Phi(\vec{r})$ , la grande fonction de partition se calcule aisément :

$$\Xi = \exp \left[ e^{\beta\mu} \Lambda(T)^{-3} \left( \int d\vec{r} e^{-\beta\Phi(\vec{r})} \right) \right]. \quad (6.14)$$

d'où l'on déduit le grand potentiel (l'indice *id* signifie idéal) :

$$\begin{aligned}\Omega_{id} &= -kT \ln(\Xi); \\ &= -kT \left[ e^{\beta\mu} \Lambda^{-3} \int d\vec{r} e^{-\beta\Phi(\vec{r})} \right].\end{aligned}\quad (6.15)$$

Le nombre de particules moyen est :

$$\begin{aligned}N &= kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln(\Xi); \\ &= e^{\beta\mu} \Lambda^{-3} \int d\vec{r} e^{-\beta\Phi(\vec{r})}.\end{aligned}\quad (6.16)$$

L'identification de 6.16 et 6.15 conduit à  $\Omega_{id} = -NkT$ . Or, le grand potentiel est de façon générale égal à  $-PV$  (produit de la pression par le volume), et l'on retrouve ainsi l'équation d'état du gaz parfait.

---

3. Valeur critique proche de 4 à deux dimensions

La relation entre la densité  $\rho$  et le potentiel extérieur  $\Phi$  est particulièrement simple, car  $\rho(\vec{r})$  est proportionnel au facteur de Boltzmann  $\exp(-\beta\Phi(\vec{r}))$ . La constante de proportionnalité est fixée par l'égalité 6.16. Rigoureusement,

$$\rho(\vec{r}) = \exp(-\beta\Phi(\vec{r}) + \beta\mu - \ln \Lambda^3), \quad (6.17)$$

qui constitue la «loi du baromètre».

Enfin, l'énergie libre grand-canonique du système de particules sans interaction est définie par référence au grand-potentiel<sup>4</sup> :

$$\begin{aligned} F_{id} &= \Omega_{id} + \mu N - \int d\vec{r} \Phi(\vec{r}) \rho(\vec{r}), \\ &= -NkT + \mu N - \int d\vec{r} \Phi(\vec{r}) \rho(\vec{r}), \\ \beta F_{id} &= \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \cdot [\beta\mu - \beta\Phi(\vec{r}) - 1]. \end{aligned} \quad (6.18)$$

D'autre part,  $\ln \rho(\vec{r}) = -\beta\Phi(\vec{r}) + \beta\mu - \ln \Lambda^3$ , d'après 6.17. L'expression finale est :

$$\beta F_{id} = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \cdot [\ln(\rho(\vec{r})\Lambda^3) - 1]. \quad (6.19)$$

### 6.3.2 Le théorème de Hohenberg-Köhn-Mermin

La pierre d'angle des méthodes de fonctionnelle densité est le théorème de Hohenberg-Köhn et Mermin (HKM). Celui-ci stipule qu'une fois fixée la température, la densité et le potentiel d'interaction  $v^{(1)}(\vec{r})$ , il ne peut exister deux potentiels extérieurs  $\Phi(\vec{r})$  et  $\Phi'(\vec{r})$  distincts qui puissent donner lieu à un profil de densité  $\rho(\vec{r})$  identique.

$$\rho(\vec{r}) = \rho'(\vec{r}) \Rightarrow \Phi(\vec{r}) = \Phi'(\vec{r}) \quad (6.20)$$

La réciproque est fautive, car sur la ligne de coexistence, la phase solide et la phase liquide sont des profils d'équilibre distincts, avec un champ  $\Phi = 0$ .

Il est donc possible de faire dépendre les potentiels thermodynamiques, non pas du potentiel chimique  $\mu - \Phi(\vec{r})$ , mais de la densité  $\rho(\vec{r})$ . Ainsi l'énergie libre  $\overline{F}$ , définie ci-dessous, comme la transformée de Legendre de  $\Omega$  par rapport aux variables «conjuguées»  $\rho(\vec{r})$ ,  $\mu - \Phi(\vec{r})$  :

$$\overline{F} = \Omega + \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) (\mu - \Phi(\vec{r})), \quad (6.21)$$

va dépendre de façon naturelle de la densité  $\rho(\vec{r})$ .  $\overline{F}[\rho(\vec{r})]$  est l'énergie libre grand-canonique d'un système dont la distribution de densité d'équilibre est  $\rho(\vec{r})$ .

---

4. Cette définition de l'énergie libre est commode pour l'étude de fluides en présence d'un potentiel  $\Phi$  non nul. En l'absence de potentiel extérieur ( $\Phi = 0$ ), cette fonction coïncide avec l'énergie libre ordinaire de l'ensemble canonique.

La transformation de Legendre implique qu'il y ait entre  $\overline{F}$ , vue comme fonctionnelle de  $\rho(\vec{r})$  et  $\Omega$ , vue comme fonctionnelle de  $\mu - \Phi(\vec{r})$ , les relations réciproques :

$$\frac{\delta \overline{F}}{\delta \rho(\vec{r})} = +(\mu - \Phi(\vec{r})); \quad (6.22)$$

$$\frac{\delta \Omega}{\delta (\mu - \Phi(\vec{r}))} = -\rho(\vec{r}). \quad (6.23)$$

L'équation 6.23 est identique à 6.6.

$\overline{F}$  se décompose en une partie idéale  $\overline{F}_{id}$ , donnée par l'expression 6.19, et une partie «d'excès», représentative des interactions entre particules :

$$\beta \overline{F} = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) [\ln(\rho(\vec{r})\Lambda^3) - 1] + \beta \overline{F}_{exc}[\rho(\vec{r})]. \quad (6.24)$$

La première des relations, 6.22, permet d'établir une équation pour le profil d'équilibre  $\rho(\vec{r})$  :

$$\ln(\rho(\vec{r})\Lambda^3) + \beta \frac{\delta \overline{F}_{exc}}{\delta \rho(\vec{r})}[\rho(\vec{r})] = \beta(\mu - \Phi(\vec{r})), \quad (6.25)$$

dont la solution est :

$$\rho(\vec{r}) = \exp \left( -\beta \Phi(\vec{r}) - \beta \frac{\delta \overline{F}_{exc}}{\delta \rho(\vec{r})}[\rho(\vec{r})] + \beta \mu - \ln \Lambda^3 \right). \quad (6.26)$$

Cette expression généralise la loi du baromètre 6.17 aux cas de particules en interaction. L'équation 6.26 ci-dessus, est cependant infiniment plus complexe que 6.17, car le profil  $\rho(\vec{r})$  recherché apparaît aussi dans le membre de droite, à travers l'énergie libre d'excès. Cela signifie que cette équation peut posséder plusieurs solutions distinctes. À côté du profil homogène  $\rho(\vec{r}) = \rho$  associé à la phase liquide, il peut exister des solutions périodiques correspondant au cristal, ainsi que des solutions désordonnées qui jouent certainement un grand rôle dans la description du verre structural.

**En résumé.** Le théorème HKM montre que le grand potentiel  $\Omega$  et l'énergie libre  $F$ , qui dans l'approche grand-canonique habituelle, dépendent par construction du potentiel chimique  $\mu - \Phi(\vec{r})$ , peuvent également être paramétrés par une fonction de densité  $\rho(\vec{r})$ . Dans ce cas, ces fonctions sont notées avec une barre:  $\overline{\Omega}[\rho(\vec{r})], \overline{F}[\rho(\vec{r})]$ . A tout profil  $\mu - \Phi(\vec{r})$  correspond au moins un profil de densité d'équilibre  $\rho(\vec{r}) \equiv \rho(\vec{r}, [\mu - \Phi(\vec{r})])$ . On ne peut être certain que la réciproque soit vraie, c'est-à-dire qu'un profil d'équilibre quelconque  $\rho(\vec{r})$  puisse être engendré par un potentiel extérieur  $\Phi(\vec{r})$ . Cela pose le problème de la «représentabilité» d'un profil quelconque de densité. Lorsque la réponse est positive, on a :

$$\mu - \Phi(\vec{r}) = (\mu - \Phi(\vec{r}))[\rho(\vec{r})]. \quad (6.27)$$

Les fonctionnelles  $F, \overline{F}$  sont liées par les relations :

$$\overline{F}[\rho(\vec{r})] = F[(\mu - \Phi(\vec{r}))[\rho(\vec{r})]] \quad (6.28)$$

$$F[\mu - \Phi(\vec{r})] = \overline{F}[\rho(\vec{r}, [\mu - \Phi(\vec{r})])] \quad (6.29)$$

Enfin  $\Omega$  et  $\overline{F}$  sont transformées de Legendre l'une de l'autre, vis-à-vis des variables conjuguées  $\rho(\vec{r})$  et  $\mu - \Phi(\vec{r})$  (équation 6.21).

## 6.4 Le développement de l'énergie libre

### 6.4.1 La fonction de corrélation directe

On se restreint aux fluides homogènes isotropes. La variation seconde de l'énergie libre  $\overline{F}_{exc}$  fait apparaître une nouvelle fonction, dite fonction de corrélation directe  $c(|\vec{r} - \vec{r}'|)$ :

$$\beta \frac{\delta^2 \overline{F}_{exc}}{\delta \rho(\vec{r}) \delta \rho(\vec{r}')} = -c(|\vec{r} - \vec{r}'|). \quad (6.30)$$

La fonction de corrélation directe et la fonction de corrélation de paires, ne sont pas indépendantes, et connaître l'une revient à connaître l'autre. Vu que  $\overline{F}$  et  $\Omega$  sont transformées de Legendre l'une de l'autre, la relation suivante a lieu :

$$h(\vec{r}) = c(\vec{r}) + \rho \int d\vec{r}' h(\vec{r} - \vec{r}') c(\vec{r}'). \quad (6.31)$$

C'est l'équation de Ornstein-Zernike, plus commodément exprimée à l'aide des transformées de Fourier  $\tilde{h}(k)$  et  $\tilde{c}(k)$  :

$$\tilde{h}(k) = \frac{\tilde{c}(k)}{1 - \rho \tilde{c}(k)} \quad (6.32)$$

$$\tilde{c}(k) = \frac{\tilde{h}(k)}{1 + \rho \tilde{h}(k)} \quad (6.33)$$

Soit un liquide homogène de densité  $\rho_l$ . Un champ extérieur  $\Phi(\vec{r})$  est appliqué, et il s'agit de déterminer la réponse en densité à cette sollicitation, en réponse linéaire. En intervenant dans le développement de Taylor de  $\overline{F}$ , la fonction de corrélation directe joue un rôle privilégié. Ainsi, si  $\Delta\rho(\vec{r})$  désigne la variation de densité induite par le potentiel extérieur, on a :

$$\begin{aligned} \beta \Delta \overline{F} &= \beta \Delta \overline{F}_{id} + \int d\vec{r} \Delta\rho(\vec{r}) \left. \frac{\delta \beta \overline{F}_{exc}}{\delta \rho(\vec{r})} \right|_{\rho_l} + \frac{1}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \left. \frac{\delta^2 \beta \overline{F}_{exc}}{\delta \rho(\vec{r}) \delta \rho(\vec{r}')} \right|_{\rho_l} \Delta\rho(\vec{r}) \Delta\rho(\vec{r}') \\ &\quad + \mathcal{O}(\Delta\rho(\vec{r})^3), \end{aligned} \quad (6.34)$$

$$\begin{aligned} &= \int d\vec{r} \left( \ln(\rho_l(\vec{r}) \Lambda^3) + \beta \frac{\delta \overline{F}_{exc}}{\delta \rho(\vec{r})} \right) \cdot \Delta\rho(\vec{r}) \\ &\quad + \frac{1}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \left( \frac{\delta(\vec{r} - \vec{r}')}{\rho_l} - c(\vec{r} - \vec{r}') \right) \cdot \Delta\rho(\vec{r}) \Delta\rho(\vec{r}'). \end{aligned} \quad (6.35)$$

La condition d'équilibre s'écrit  $\beta \delta \Delta \overline{F} / \delta \Delta \rho(\vec{r}) = \beta(\mu - \Phi(\vec{r}))$ , soit après simplification, et usage de 6.25 :

$$-\beta \Phi(\vec{r}) = \int d\vec{r}' \left( \frac{\delta(\vec{r} - \vec{r}')}{\rho_l} - c(\vec{r} - \vec{r}') \right) \Delta\rho(\vec{r}') + \mathcal{O}(\Delta\rho(\vec{r})^2), \quad (6.36)$$

et en transformée de Fourier,

$$-\beta\tilde{\Phi}(k) = \rho_l^{-1}(1 - \rho_l\tilde{c}(k))\widetilde{\Delta\rho}(k). \quad (6.37)$$

La fonction  $\tilde{c}$  permet d'exprimer la réponse en densité du fluide à une perturbation extérieure. La phase liquide sera stable vis-à-vis de fluctuations spontanées de la densité si et seulement si la forme quadratique 6.34 est convexe. On en déduit la condition de stabilité thermodynamique :

$$\forall k > 0; 1 - \rho\tilde{c}(k) > 0 \quad (6.38)$$

$c(r)$  est une fonction dont la portée est de l'ordre de celle des interactions  $v^{(1)}(\vec{r})$ . Dans la limite diluée,  $c(r)$  est proche de  $-\beta v^{(1)}(\vec{r})$ . Cela fait de  $c(r)$  l'équivalent d'un potentiel effectif d'interaction entre particules, au signe près. Pour les grandes valeurs de  $r$ , l'approximation  $c(r) \approx -\beta v^{(1)}(\vec{r})$  est valide, tandis que près de l'origine  $c(r)$  reste bornée, même si  $v^{(1)}(r \rightarrow 0)$  diverge.

### 6.4.2 Détermination du point de cristallisation

Le principe de la méthode est d'imaginer un chemin thermodynamique reliant le liquide,  $\rho(\vec{r}) = \rho_l$ , au cristal,  $\rho_c(\vec{r})$  périodique, et d'estimer perturbativement l'énergie libre de la phase cristalline. La ligne de coexistence est le lieu du diagramme des phases où, pour un potentiel chimique fixé  $\mu$ , la phase liquide et la phase cristalline sont également favorables. L'énergie libre  $F$  par particule doit être égale dans les deux phases, ou, de façon équivalente, le grand potentiel  $\Omega$  dans un volume fixé doit être égal dans les deux cas. Retenant le dernier critère, il vient :

$$\Omega_l = \Omega_c, \mu \text{ fixé}, V \text{ fixé}. \quad (6.39)$$

Il est possible de déterminer perturbativement la différence  $\Delta\Omega = \Omega_c - \Omega_l$  en reprenant le développement limité de l'énergie libre 6.34, ( $\Phi = 0$ ).

$$\begin{aligned} \Omega_c &= \overline{F}_c - \int d\vec{r} \mu \rho_c(\vec{r}), \\ \Omega_l &= \overline{F}_l - \int d\vec{r} \mu \rho_l(\vec{r}), \\ \Delta\Omega &= \Delta\overline{F} - \mu \int d\vec{r} \Delta\rho(\vec{r}), \\ \Delta\rho(\vec{r}) &= \rho_c(\vec{r}) - \rho_l \end{aligned} \quad (6.40)$$

Après calculs apparaît l'expression bien connue [8].

$$\beta\Delta\Omega = \int d\vec{r} \left( \rho_c(\vec{r}) \ln \frac{\rho_c(\vec{r})}{\rho_l} - \rho_c(\vec{r}) + \rho_l \right) - \frac{1}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' c(\vec{r} - \vec{r}') \Delta\rho_c(\vec{r}) \Delta\rho_c(\vec{r}'). \quad (6.41)$$

Un profil  $\rho_c$  n'est un profil d'équilibre que si :

$$\frac{\beta\Delta\Omega}{\delta\rho_c(\vec{r})} = 0, \quad (6.42)$$

d'où la condition d'auto-cohérence, qui n'est autre qu'une approximation de 6.26 :

$$\rho_c(\vec{r}) = \rho_l \exp \left[ \int d\vec{r}' c(\vec{r} - \vec{r}') \Delta \rho(\vec{r}') \right] \quad (6.43)$$

L'expression  $\Delta \Omega$  se prête bien à une formulation variationnelle. L'approche de Ramakrishnan-Youssouf (RY) se réfère à la façon de paramétrer  $\rho_c(\vec{r})$  afin de résoudre l'équation d'auto-cohérence 6.43. Suivant Landau, la cristallisation est vue comme une transition de phase dont les paramètres d'ordre, en nombre infini, sont les modes de Fourier de la densité associés aux vecteurs  $\vec{K}_i$  du réseau réciproque. RY considèrent qu'il est suffisant de retenir deux familles seulement de vecteurs  $\vec{K}_i$  parmi l'infinité possible. Cette approximation, extrêmement franche, a le mérite de reproduire assez fidèlement le comportement de certains composés, comme l'argon, ou les sphères dures.

La première famille de vecteurs  $\vec{K}$  est celle des plus petits vecteurs du réseau réciproque (RR). La seconde famille est choisie, à la fois pour le nombre de ses membres (qui doivent être nombreux) et parce que leur norme  $K$  est proche de l'abscisse du second pic de  $S(k)$  (ce qui permet de gagner de l'énergie).

## 6.5 L'équation intégrale HNC

### 6.5.1 L'équation HNC

Pour les applications, il faut pouvoir déterminer concrètement les fonctions de corrélation  $g(r)$  et  $c(r)$ . La méthode la plus directe consiste à effectuer une simulation de Monte-Carlo, et à tracer l'histogramme correspondant à  $g(r)$ . Dans le cas des fluides réels, la diffraction de neutrons permet une détermination expérimentale du facteur de structure  $S(k)$ .

Cependant, les théoriciens disposent d'approximations permettant de déterminer  $g(r)$  et  $c(r)$  sans recourir à des simulations : ce sont les équations intégrales.

L'équation hypernetted chain (HNC) s'écrit :

$$h(r) = \exp[-\beta v^{(1)}(r) + h(r) - c(r)] - 1. \quad (6.44)$$

Cette relation exprime que la distribution moyenne des distances entre particules, ressemble à un facteur de Boltzmann (avec le potentiel d'interactions  $v^{(1)}$ ) corrigé par le terme  $h(r) - c(r)$ . HNC apparaît comme une équation «d'écrantage».

Le système formé de HNC et de l'équation de Ornstein-Zernike, rappelée ci-dessous :

$$\tilde{h}(k) = \frac{\tilde{c}(k)}{1 - \rho \tilde{c}(k)},$$

est fermé, et permet la détermination de la paire  $(h(r), c(r))$ . L'approximation HNC provient de la relation exacte :

$$h(r) = \exp[-\beta v^{(1)}(r) + h(r) - c(r) + b(r)] - 1. \quad (6.45)$$

La fonction  $b(r)$ , est la «fonction de bridge». Il existe un développement diagrammatique, adapté aux fluides classiques, correspondant à un développement en puissances de la densité  $\rho$  et de la fonction  $\exp(-\beta v^{(1)}) - 1$ . L'approximation HNC consiste à négliger  $b(r)$ , et possède une interprétation en terme de ces diagrammes.

HNC décrit de façon satisfaisante les plasmas coulombiens (forces à longue portée), mais est moins performante pour les potentiels de type sphères dures. Une des faiblesses connues de l'approximation HNC est le défaut de cohérence thermodynamique. Comme noté par ROGERS et YOUNG [9], la compressibilité isotherme est donnée par la formule :

$$\chi_T = \frac{1}{\rho kT} \left( 1 + \rho \int 4\pi r^2 dr h(r) \right).$$

La valeur de  $\chi_T$  ci-dessus doit être compatible avec la valeur numérique de la dérivée,

$$\chi_T = \frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial P} \right) \Big|_{T,V},$$

P étant obtenue par l'équation du viriel 6.11. Ce n'est généralement pas le cas. Ce critère permet de juger de la qualité de l'approximation HNC.

HNC aura, de façon générale, tendance à sous-estimer l'amplitude des corrélations, et la valeur du premier pic du facteur de structure, sera inférieure à sa valeur réelle.

### 6.5.2 Énergie libre HNC

L'équation HNC peut être obtenue par variation d'une quantité appelée «énergie libre HNC». Cette quantité a été découverte par MORITA et HIROIKE [10, 11], puis introduite dans le contexte de la transition vitreuse par MÉZARD et PARISI [3].

$$\begin{aligned} 2\beta J &= \rho^2 \int d\vec{r} g(\vec{r}) \cdot \beta v^{(1)}(\vec{r}) + \rho^2 \int d\vec{r} g(r) \cdot (\ln g(r) - 1) + 1 \\ &+ \int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} \left\{ \rho \tilde{h}(k) - \frac{\rho^2 \tilde{h}(k)^2}{2} - \ln(1 + \rho \tilde{h}(k)) \right\} \end{aligned} \quad (6.46)$$

On reconnaît dans le terme où intervient  $v^{(1)}$ , le double de l'énergie libre par unité de volume  $2\beta U_{int}/V$ . Par identification, les termes suivants sont égaux à  $-2\Sigma/(k_B V)$ , soit -2 fois l'entropie.

L'équation HNC s'obtient en variant  $J$  par rapport à la fonction  $h(r) = g(r) - 1$ .

$$\begin{aligned} \rho^{-2} \frac{\delta 2\beta J}{\delta g(\vec{r})} &= \ln g(\vec{r}) + \beta v^{(1)}(\vec{r}) + \int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \left( \frac{\tilde{h}(\vec{k})}{1 + \rho \tilde{h}(\vec{k})} - \tilde{h}(\vec{k}) \right) \\ &= 0 \end{aligned} \quad (6.47)$$

Le lien entre  $J(\beta, \rho, [g(\vec{r})])$  et l'énergie libre réelle  $F(\beta, \rho, [v^{(1)}(\vec{r})])$  n'est pas clairement établi. Sous-jacente à cette expression de l'énergie libre, est présente l'idée que :

- 1° L'entropie peut être considérée comme une fonctionnelle de la fonction de corrélation  $g(\vec{r})$

2°  $\Sigma(\beta, \rho, [g(\vec{r})])$  se veut une bonne approximation de l'entropie vraie  $S(\beta, \rho, [g(\vec{r})])$ .

L'appendice B, fournit des détails supplémentaires sur le lien entre l'énergie libre HNC et l'énergie libre vraie.

## 6.6 Désordre extrinsèque et cristallisation

Les outils introduits dans la section précédente peuvent être étendus pour prendre en compte l'influence d'un potentiel d'ancrage extérieur  $\Phi_d(\vec{r})$ . Conformément à l'esprit des systèmes désordonnés, on souhaite calculer la moyenne sur le désordre des potentiels thermodynamiques et des fonctions de corrélation. Dans une perspective d'application aux systèmes de vortex, les potentiels gaussiens de la section 2.1.2 paraissent adéquats. Cette section traite donc de la thermodynamique d'un ensemble de particules placées au sein d'un désordre gelé  $\Phi_d(\vec{r})$ . Ce désordre est gaussien de valeur moyenne  $\overline{\Phi_d} = 0$ , et de corrélateur  $\overline{\Phi_d(\vec{r})\Phi_d(\vec{r}')} = \delta \cdot \mathcal{V}(\vec{r} - \vec{r}')$ .

### 6.6.1 Réplication et moyenne du grand potentiel

La barre horizontale désigne de nouveau, une moyenne sur le désordre. Le calcul de  $\overline{\Omega} = -k_B T \ln \overline{\Xi}$  rend nécessaire l'usage de répliques, et l'évaluation de  $\overline{\Xi^n}$ .  $\Xi^n$  est la grande fonction de partition de  $n$  copies indépendantes du système. Il est utile de se représenter les  $n$  systèmes comme étant formés de particules de «couleur» différente. La somme de partition se réécrit en sommant sur tout les  $n$ -uplets  $(M_1, \dots, M_n)$ , où  $M_a$  est le nombre de particules de «couleur  $a$ » :

$$\overline{\Xi^n} = \sum_{M_1, M_2, \dots, M_n=0}^{\infty} \frac{e^{\beta\mu(M_1+M_2+\dots+M_n)} \int \prod \{d^{M_1} \vec{r}_1^{(1)} \dots d^{M_n} \vec{r}_1^{(n)}\} \overline{\exp(-\beta\mathcal{H}^{(1)} \dots - \beta\mathcal{H}^{(n)})}}{M_1! M_2! \dots M_n! \Lambda^{3M_1+\dots+3M_n}} \quad (6.48)$$

avec le hamiltonien des positions :

$$\mathcal{H}^{(a)} = \sum_{i=1}^{M_a} \Phi_d(\vec{r}_i^{(a)}) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^{M_a} v^{(1)}(\vec{r}_i^{(a)} - \vec{r}_j^{(a)}). \quad (6.49)$$

Toutes les répliques sont couplées au même potentiel extérieur. Après moyenne, les différentes répliques se retrouvent couplées entre elles par un potentiel proportionnel au corrélateur du désordre gaussien.

$$\overline{\exp(-\beta \sum_{a=1}^n \mathcal{H}^{(a)})} = \exp(-\beta \widehat{\mathcal{H}})$$

$$\widehat{\mathcal{H}} = \frac{1}{2} \sum_{(i \neq j)=1}^{M_a} \sum_{a=1}^n \left( v^{(1)}(\vec{r}_i^{(a)} - \vec{r}_j^{(a)}) + v^{(2)}(\vec{r}_i^{(a)} - \vec{r}_j^{(a)}) \right) \quad (6.50)$$

$$v^{(2)}(\vec{r}) = -\beta\delta \cdot \mathcal{V}(\vec{r}) + \frac{1}{2} \sum_{(a \neq b)=1}^n \sum_{(i \neq j)=1}^{i=M_a; j=M_b} v^{(2)}(\vec{r}_i^{(a)} - \vec{r}_j^{(b)}) + \frac{1}{2} \left( \sum_a M_a \right) v^{(2)}(0) \quad (6.51)$$

Après élimination du désordre, le système est équivalent à un mélange de  $n$  espèces distinctes de particules de «couleur» différente. Deux particules de la même couleur interagissent via le potentiel  $v^{(1)} + v^{(2)}$ . Deux particules de couleur distincte sont couplées par le potentiel  $v^{(2)}$  (équation 6.51), attractif. On note également une correction au potentiel chimique  $\mu$ .

En conclusion, le potentiel désordonné est remplacé par un mélange non idéal d'espèces. L'énergie libre de mélange rend compte de l'influence du désordre. Cependant, à la fin du calcul, le nombre d'espèces doit tendre vers zéro.

Les fonctions de corrélation de paire du système répliqué gardent la même signification que dans la situation mono-espèce.  $4\pi r^2 g_{ab}(r) = 4\pi r^2 g_{ba}(r)$  est la probabilité de trouver une particule de couleur  $a$ , à distance  $r$  d'une particule de couleur  $b$ . Comme le potentiel inter-réplique ne possède généralement pas de cœur dur, deux particules de couleur distincte peuvent occuper sans dommage la même position spatiale.  $v^{(2)}$  étant attractif,  $g_{ab}(r)$  présentera pour  $a \neq b$  une bosse à l'origine.  $g_{aa}(r)$  par contre, gardera l'allure typique d'une fonction de corrélation de paire, s'annulant à l'origine.

Comme à la section 6.3, on est amené à définir les fonctions de corrélation directes :

$$c_{ab}(\vec{r} - \vec{r}') = -\frac{\delta^2 \beta \bar{F}}{\delta \rho_a(\vec{r}) \delta \rho_b(\vec{r}')} \quad (6.52)$$

Les équations de Ornstein-Zernike se généralisent en faisant intervenir une convolution sur l'indice des répliques.

$$h_{ab}(\vec{r}) = c_{ab}(\vec{r}) + \rho \sum_d \int d\vec{r}' h_{ad}(\vec{r} - \vec{r}') \cdot c_{db}(\vec{r}') \quad (6.53)$$

$$c_{ab}(\vec{r}) = h_{ab}(\vec{r}) - \rho \sum_d \int d\vec{r}' c_{ad}(\vec{r} - \vec{r}') \cdot h_{db}(\vec{r}') \quad (6.54)$$

$$\tilde{c}_{ab}(q) = \rho^{-1} [\delta_{ab} - (1 + \rho \tilde{h}(k))_{ab}^{-1}] \quad (6.55)$$

La convexité de l'énergie libre  $\bar{F}$  entraîne la condition de stabilité thermodynamique de la phase liquide :

$$\sum_a^n (1 - \rho \tilde{c}_{aa}(q)) \widetilde{\Delta \rho}_a(q)^2 - \rho \sum_{a \neq b} \tilde{c}_{ab}(q) \widetilde{\Delta \rho}_a(q) \widetilde{\Delta \rho}_b(q), \quad (6.56)$$

doit être définie positive (avant que la limite  $n \rightarrow 0$  ne soit prise).

La variation de grand potentiel consécutive à une modulation de la densité  $\Delta \rho_a(\vec{r}) = \rho_a(\vec{r}) - \rho_{l,a}$  devient :

$$n\beta\Delta\Omega = \sum_a \int d\vec{r} \left( \rho_a(\vec{r}) \ln \frac{\rho_a(\vec{r})}{\rho_{l,a}} - \rho_a(\vec{r}) + \rho_{l,a} \right)$$

$$-\frac{1}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \sum_{a,b} c_{ab}(\vec{r} - \vec{r}') \Delta\rho_a(\vec{r}) \Delta\rho_b(\vec{r}') \quad (6.57)$$

### 6.6.2 Cristallisation avec désordre

Pour étudier la cristallisation avec désordre, il est suffisant de faire l'hypothèse de symétrie des répliques [4] :

$$h_{ab} = \begin{cases} h_1 & \text{si } a = b \\ h_2 & \text{si } a \neq b \end{cases}, c_{ab} = \begin{cases} c_1 & \text{si } a = b \\ c_2 & \text{si } a \neq b \end{cases}. \quad (6.58)$$

Les équations de Ornstein-Zernike se réduisent à :

$$\begin{aligned} \tilde{h}_1(k) &= \tilde{c}_1(k) + \rho \tilde{c}_1(k) \tilde{h}_1(k) + (n-1) \rho \tilde{c}_2(k) \tilde{h}_2(k) \\ \tilde{h}_2(k) &= \tilde{c}_2(k) + \rho \tilde{c}_1(k) \tilde{h}_2(k) + \rho \tilde{c}_2(k) \tilde{h}_1(k) + \rho(n-2) \tilde{c}_2(k) \tilde{h}_2(k) \end{aligned}$$

Une fois calculées les fonctions de corrélation directe, il devient possible de déterminer le point de transition liquide-cristal. Conformément à l'hypothèse de symétrie, on peut supposer que la densité se module de façon identique pour toutes les répliques,

$$\begin{aligned} \forall a, \rho_a(\vec{r}) &= \rho_c(\vec{r}), \\ \forall a, \rho_{l,a} &= \rho_l. \end{aligned} \quad (6.59)$$

La variation consécutive du grand-potentiel est :

$$\begin{aligned} n\beta\Delta\Omega &= n \int d\vec{r} \left( \rho(\vec{r}) \ln \frac{\rho(\vec{r})}{\rho_l} - \rho(\vec{r}) + \rho_l \right) \\ &\quad - \frac{n}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' [c^{(1)}(\vec{r} - \vec{r}') + (n-1)c^{(2)}(\vec{r} - \vec{r}')] \Delta\rho(\vec{r}) \Delta\rho(\vec{r}') \quad (6.60) \end{aligned}$$

L'addition du désordre n'a fait que remplacer le terme d'interaction  $c^{(1)}$  par  $c^{(1)} - c^{(2)}$ , (dans la limite  $n \rightarrow 0$ ) (*figure 6.4*). Cela a pour effet de déplacer la ligne de transition liquide-cristal. Dans les systèmes de vortex, tout comme dans le cas des sphères dures, la phase liquide se trouve favorisée aux dépens de la phase solide. Le déplacement de la ligne de transition est d'autant plus élevé que le désordre a une forte intensité.

**Validité de l'approche de Ramakrishnan-Youssof.** [4] En l'absence de désordre, la phase cristalline est de nature périodique. En présence de désordre extérieur, l'ordre translationnel à longue distance est modifié, ou détruit au delà d'une longueur caractéristique : la longueur de Larkin [12]<sup>5</sup>.

Il est probablement remplacé, tant que le désordre ne dépasse pas un certain seuil  $\delta_B$ , par un ordre algébrique, qui porte le nom de «verre de Bragg» [14]. Ce verre de Bragg

---

5. L'effet d'un désordre extérieur sur une structure périodique dépend beaucoup de la dimension de l'espace. En dimension  $> 4$ , l'ordre à longue distance n'est pas détruit. En dimension 2, il semble qu'un désordre infinitésimal puissent faire disparaître la transition de phase, remplacée alors par un cross-over [13]. La suite de la discussion concerne la dimension 3.

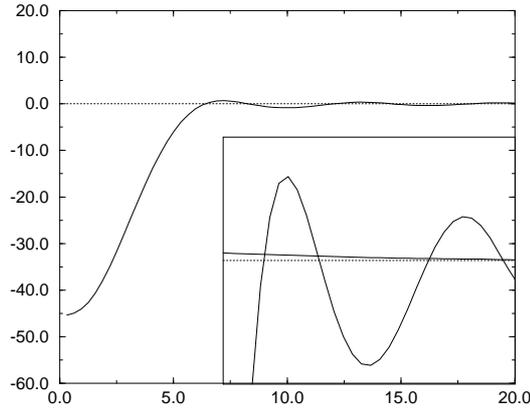


FIG. 6.4 – Fonction de corrélation directe  $\tilde{c}_1(k)$  dans l'espace réciproque. Système de sphères dures et approximation HNC. La solution est symétrique des répliques,  $\rho = 1.10$ ,  $\delta = 0.8$ ,  $\xi = 0.25$  dans l'équation 7.1. Le médaillon présente un agrandissement de la région du premier pic de  $\tilde{c}_1(k)$ , proche de la première famille de vecteurs du réseau réciproque. La courbe la plus proche de l'axe est  $\tilde{c}_2(k)$ . Son influence suffit à déplacer le point de transition dans l'équation 6.60.

apparaît dès que l'on place une structure élastique périodique sur un potentiel désordonné de faible amplitude. Pour tout vecteur  $\vec{K}$  du réseau réciproque,

$$\langle e^{i\vec{K}\cdot(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \rangle \sim |\vec{r}_i - \vec{r}_j|^{-\eta(|K|)}$$

Le verre de Bragg des réseaux de vortex, à trois dimensions est, d'après les études les plus récentes, libre de toute dislocation<sup>6</sup> [15]. En extrapolant avec prudence ces résultats aux cristaux ordinaires, on peut supposer que l'ordre cristallin se prolonge au delà de la longueur de Larkin, ce qui implique que le facteur de structure possède de vrais pics divergents, aux points du réseau réciproque. Un paramétrage à la RAMAKRISHNAN-YOUSOUF, fondé sur les modes de Fourier de la densité est donc toujours légitime.

Un fort désordre  $\delta > \delta_B$ , en revanche, introduit des dislocations dans le cristal qui perd toute forme d'ordre à longue distance. Il est alors probable que la transition liquide-solide cesse d'être du premier ordre. De plus aucun paramètre d'ordre évident ne paraît distinguer, à grande échelle, un liquide d'un solide amorphe.

Aussi, au fur et à mesure que le désordre augmente, l'approche RY devient de moins en moins fiable, et ne peut procurer qu'une estimation de la position de la ligne de transition, jusqu'à disparition éventuelle de celle-ci.

Voici un argument qui permettrait le cas échéant d'estimer la valeur critique  $\delta_B$ , au-delà de laquelle la méthode de RAMAKRISHNAN-YOUSOUF doit cesser de s'appliquer.

6. Il faudrait vérifier que cela reste vrai pour les cristaux tridimensionnels.

Je ne l'ai pas exploité, faute de temps.

La théorie de la fonctionnelle densité permet, en principe, de calculer la valeur des constantes d'élasticité dans la phase cristalline. En adaptant la méthode de l'article [15], on peut imaginer de calculer les fluctuations de position des particules du cristal, dans sa phase verre de Bragg. Le critère de Lindemann, donne une estimation de l'amplitude critique  $\delta_B$  du désordre, pour laquelle est attendu le verre topologique.

### 6.6.3 Les équations HNC répliquées

Les équations HNC se généralisent assez simplement en présence de  $n$  répliques,

$$\begin{cases} \forall a, h_{aa}(\vec{r}) &= \exp[-\beta(v^{(1)}(\vec{r}) + v^{(2)}(\vec{r})) + h_{aa}(\vec{r}) - c_{aa}(\vec{r})] - 1 \\ \forall a \neq b, h_{ab}(\vec{r}) &= \exp[-\beta v^{(2)}(\vec{r}) + h_{ab}(\vec{r}) - c_{ab}(\vec{r})] - 1 \end{cases} \quad (6.61)$$

Cette expression est la plus simple que l'on puisse écrire pour généraliser la situation à une seule espèce de particules. Il est probable que c'est aussi à cette expression que mènerait l'interprétation diagrammatique de l'approximation HNC.

M.MÉZARD et G.PARISI proposent la généralisation suivante de l'énergie libre  $J$ .

$$\begin{aligned} 2n\beta J &= \rho^2 \sum_{a,b} \int d\vec{r} (h_{ab}(\vec{r}) + 1) \cdot [\ln(h_{ab}(\vec{r}) + 1) + \delta_{ab}v^{(1)}(\vec{r}) + v^{(2)}(\vec{r}) - 1] + 1 \\ &+ \sum_{a,b} \int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} \left\{ \rho \delta_{ab} \tilde{h}_{ab}(k) - \frac{\rho^2 \tilde{h}_{ab}(k)^2}{2} - \text{tr} \ln(1 + \rho \tilde{h}(k)) \right\} \end{aligned} \quad (6.62)$$

où la trace porte sur les indices de réplique. La stationnarité de  $J$  par rapport à  $h_{ab}$  est équivalente aux équations HNC 6.61 compte tenu de 6.55.

## 6.7 La transition de verre structural

### 6.7.1 Phénoménologie

La présentation qui suit semblera peut-être trop longue aux uns, et trop simpliste aux autres. Elle a pour vocation d'éclairer le lecteur quant à la signification physique des lignes de transition «statique» et «dynamique», qui sont calculées au chapitre suivant.

La transition vitreuse est un phénomène universel qui affecte les fluides liquides lorsqu'on abaisse rapidement leur température. A basse température, la plupart des substances cristallisent. Cette cristallisation peut néanmoins être évitée par une trempe suffisamment rapide, et le fluide subsiste alors dans un état liquide amorphe et métastable, comparé à l'état cristallin. La silice ( $SiO_2$ ) est un prototype de matériau facile à vitrifier.

Même si on parvient à éviter la cristallisation à température  $T_m$  grâce à des précautions appropriées, le fluide voit sa viscosité augmenter rapidement au fur et à mesure que diminue la température. Le liquide se gèle dans un état amorphe, extrêmement visqueux, puis solide. Enfin, à une température  $T_g$ , la thermodynamique de la phase liquide

semble se modifier : rupture de pente des courbes volume-température et entropie-température (cette dernière consécutive à une chute de la chaleur spécifique) [16].  $T_g$  est la température de transition vitreuse, et dépend significativement de conditions expérimentales comme la vitesse de trempe.

La transition vitreuse est d'abord un phénomène d'essence dynamique. La viscosité  $\eta$  du fluide, qui diverge brutalement, est représentative des échelles de temps caractéristiques de la relaxation au sein du fluide.

La théorie de couplage de mode [17], prédit que les temps de relaxation associés aux fonctions de corrélation du liquide, et par conséquent la viscosité, divergent comme  $|T - T_d|^{-1/\gamma}$ ,  $T_d$  étant une température caractéristique à l'approche de laquelle la viscosité du fluide est censée devenir infinie. La théorie de couplage de mode reproduit bien le comportement de la viscosité au moment où celle-ci commence à augmenter, mais pas dans la région elle prend des valeurs élevées (*voir figure 6.5*). En particulier, la viscosité ne diverge pas à  $T_d$  (*figure 6.5*). Le comportement de la viscosité<sup>7</sup> est alors mieux décrit par la loi de Vogel-Tamman-Fulcher :

$$\eta(T) = \eta_0 \exp\left(\frac{DT_0}{T - T_0}\right) \quad (6.63)$$

Ce sont les effets d'activation thermique qui sont généralement invoqués, pour justifier que la viscosité ait un comportement différent de la simple loi de puissance  $|T - T_d|^{-1/\gamma}$ , prédite par la théorie de couplage de mode. Il suffit de penser, par exemple que le réordonnement local des particules d'un fluide très dense, nécessite le déplacement simultané d'un certain nombre de particules voisines, et implique le franchissement d'une barrière d'énergie. Or, l'approche de couplage de mode, par essence très proche du champ moyen dynamique étudié en première partie, néglige justement ces phénomènes d'activation.

Pour comprendre la thermodynamique du fluide à basse température ou haute densité, il est utile de se représenter l'allure de la surface d'énergie potentielle, comme fonction des  $3N$  coordonnées de l'ensemble des particules [18].

Lorsque le liquide approche de sa transition vitreuse, sa surface d'énergie potentielle se structure en «bassins», séparés entre eux par des barrières. Le passage d'un bassin à l'autre consiste à déplacer, et réordonner les particules entre elles.

Lorsque la température baisse, la mesure de Boltzmann favorise les bassins les plus profonds, correspondant à des arrangements de plus en plus compacts, de plus en plus favorables énergétiquement. En contrepartie, ces bassins profonds sont de plus en plus «éloignés» les uns des autres, et les barrières à franchir pour aller de l'un à l'autre sont de plus en plus grandes.

Passer d'un bassin à l'autre nécessite alors le réarrangement «coopératif» d'un certain nombre de particules [19], nombre qui croît au fur et à mesure que la température baisse, et que la densité augmente. Donc, le passage d'un bassin à l'autre prend de plus en plus de temps, ce qui est à l'origine de la croissance exponentielle de la viscosité

---

7. Dans le cas des verres "fragiles".

$\eta$ , suivant la loi 6.63. Ce processus de diffusion d'un bassin à l'autre porte le nom de «relaxation structurale», et est directement accessible à l'expérience<sup>8</sup>.

Il arrive un moment où le temps nécessaire pour que cette relaxation ait lieu devient égale aux temps caractéristiques des protocoles expérimentaux. Le système cesse d'être à l'équilibre thermodynamique, et se produisent les anomalies qui définissent la température expérimentale  $T_g$  de transition vitreuse. Si  $T < T_g$ , l'ergodicité du système est brisée, et les positions des particules, bien que désordonnées, se figent, ou n'évoluent que sur des temps astronomiquement grands.

**Lien avec le chapitre 4** Les arguments (heuristiques) qui suivent ont un lien avec le chapitre 4. Soit  $V(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N)$  l'énergie potentielle de la configuration  $\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N$  des  $N$  particules. Supposons que la position moyenne des particules évolue peu, ce qui est plausible au voisinage de la transition vitreuse. Soit  $\mathcal{H}_{(j,\alpha);(k,\beta)} = \partial^2 / \partial x_j^\alpha \partial x_k^\beta V(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N)$  la hessienne du potentiel  $V$ . Suivons le système pendant un intervalle de temps assez court. En première approximation, les  $3N$  degrés de liberté vibrent le long des «modes normaux» (instantanés) de la hessienne.

Le long d'une hypersurface d'énergie  $V(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) \equiv V$  assez élevée, la hessienne  $\mathcal{H}_{(j,\alpha);(k,\beta)}$  possède un grand nombre de modes propres à courbure positive très raide, correspondant aux vibrations rapides de chaque particule dans sa cage. Mais  $\mathcal{H}_{(j,\alpha);(k,\beta)}$  possède très vraisemblablement aussi quelques directions plates ou négatives. En se glissant le long de ces directions plates, le système peut réorganiser les positions de ses particules sur une grande échelle. Telle est vraisemblablement la nature de la relaxation structurale<sup>9</sup> que décrit la théorie de couplage de mode, si l'on se fie à l'image géométrique défendue au chapitre 4.

Si l'hypersurface d'énergie  $V(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) \equiv V$  est plus basse, il est probable que la hessienne  $\mathcal{H}_{(j,\alpha);(k,\beta)}$  devient presque partout définie positive, ce qui correspond aux bassins de l'espace des phases mentionnés ci-dessus. La relaxation structurale nécessite alors le franchissement de barrières par activation thermique.

En poursuivant à l'extrême cette description géométrique du verre structural, alors, à basse température, les quelques configurations d'énergie les plus basses doivent dominer la fonction de partition. Le bassin correspondant à la phase cristalline est exclu a priori de la liste de ces configurations de basse énergie. A l'intérieur de ces bassins les plus profonds, les particules ne peuvent que vibrer autour de leur positions moyennes, exactement comme pour le cristal. Ces états sont qualifiés d'«états de verre idéal». Ils ont une entropie minimale, provenant uniquement des vibrations harmoniques de chaque particule. L'entropie de ces états de verre idéal est donc extrêmement proche de celle du cristal, puisque toute contribution entropique provenant de la mobilité des particules (et pas seulement les vibrations locales) est perdue. On dit que «l'entropie configurationnelle» est nulle. Une conjecture courante est que la température (la densité) pour laquelle ces états de verres idéaux deviennent dominants coïncide avec la

---

8. Grace à des expériences de spectroscopie, portant sur la constante diélectrique, l'absorption de phonons, ou encore la calorimétrie.

9. Dite relaxation  $\alpha$ .

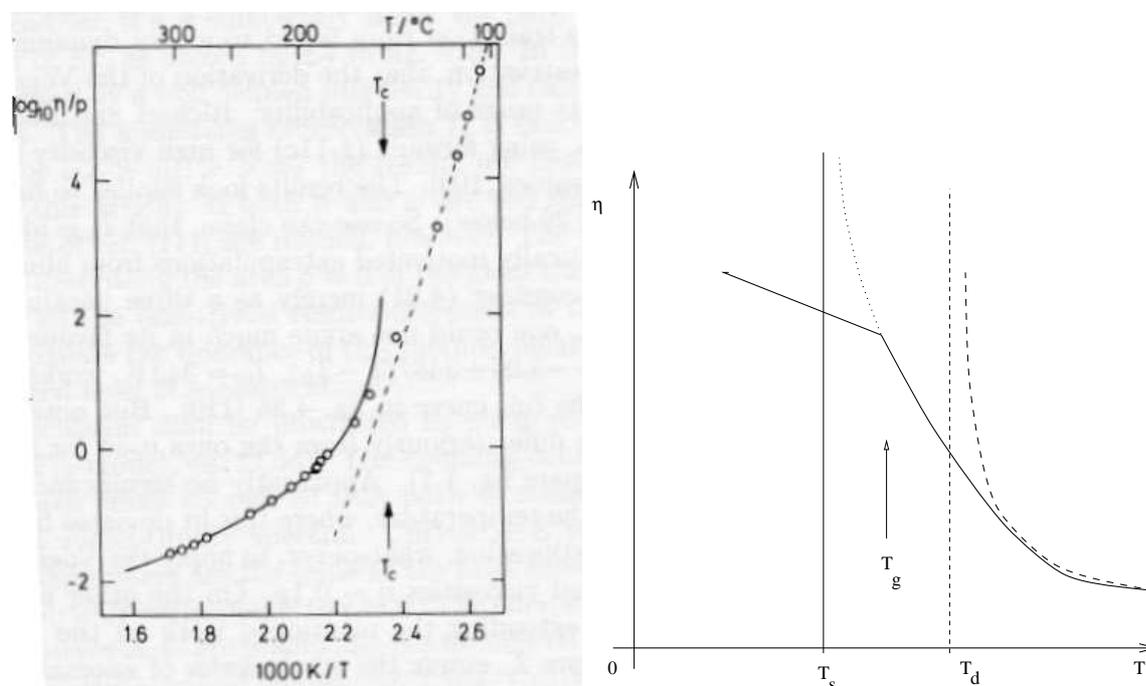


FIG. 6.5 – *Figure de gauche: Viscosity of TNB (dots) and a Vogel-Fulcher fit of the large  $\eta$  data (dashed curve) from ref [D.J Plazcek and J.H Magill, J.Chem.Phys 45,(1966) 3038]. The full line is the power law fit of the small  $\eta$  data [...] from ref [P Taborek, R.N Kleinman and D.J Bishop, PRB 34, (1986) 1835]. ● Courbe expérimentale de la viscosité comme fonction de la température inverse  $T^{-1}$ . La courbe en trait plein représente la prédiction de la théorie de couplage de mode. Le point marqué  $T_c$  avec les flèches, signale le moment où la viscosité est censée diverger comme  $|T - T_d|^{1/\gamma}$ . La partie située plus à droite de la courbe met en jeu des processus d'activation thermique. Cette courbe est extraite de la référence [17]. ● Figure de droite: La viscosité fonction de la température. Outre la température  $T_d$  sus-mentionnée, la courbe offre une rupture de pente à  $T_g$ .  $T_g$  est la température expérimentale de transition vitreuse. La dynamique du verre devient trop lente pour que la viscosité réelle reste égale à la «viscosité d'équilibre» (ici ligne pointillée). Le profil de courbe en pointillé est suggéré par l'ajustement suivant la loi 6.63. La température  $T_0$ , de l'équation 6.63 est associée à la transition de verre idéal [19, 20].*

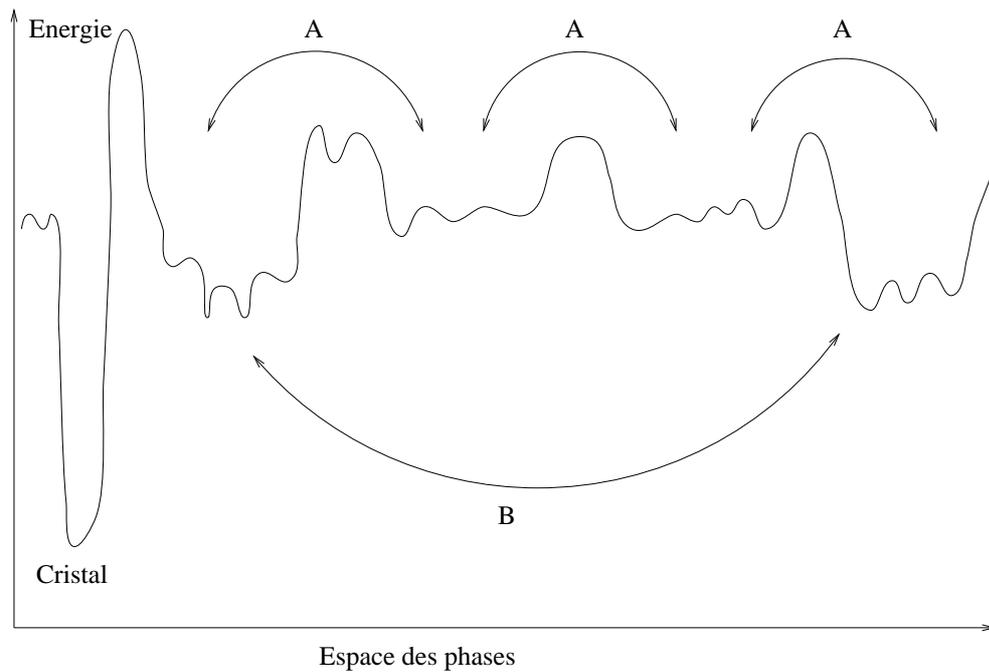


FIG. 6.6 – Vision schématique de l'espace des configurations du verre structural, lorsque la relaxation structurale se fait par activation thermique. Si  $T$  est assez élevé, les quatre minima du potentiel contribuent de façon équivalente à «l'état pur liquide». Le passage d'un bassin à l'autre met en jeu un nombre réduit de particules, et des barrières petites (mouvement A). Si  $T$  est plus faible, la mesure de Boltzmann favorise les deux bassins les plus bas, tandis que les deux bassins les plus hauts, métastables sont exclus. Le passage d'un bassin à l'autre met en jeu des barrières plus élevées, et un plus grand nombre de particules (mouvement B). Il arrive un moment où seul contribue le bassin le plus bas (ou un nombre fini parmi les bassins les plus bas) : c'est l'état de verre idéal.

température  $T_0$  de la loi VTF, 6.63 [20, 16].

L'approche développée dans les références [3, 21] se propose de décrire les «bassins» de l'espace des phases comme l'analogie des états métastables de certains verres de spins. En effet, il existe aujourd'hui des techniques élaborées pour détecter ces états métastables, même si ceux-ci ne dominent pas la fonction de partition [22, 23, 24].

Pour terminer, si le verre structural est un système désordonné, avec un désordre «auto-induit», rien n'empêche de considérer cependant l'influence d'un désordre extérieur (potentiel d'ancrage) de plus en plus intense. Ce désordre peut alors favoriser, ou défavoriser la phase de verre.

### 6.7.2 Les solutions à profil de densité désordonné

A coté des solutions périodiques, l'équation d'autocoherence 6.26 :

$$\rho = \rho_l \exp \left[ -\beta \frac{\delta \bar{F}_{exc}}{\delta \rho(\vec{r})} + \beta \mu - \ln \Lambda^3 \right]$$

possède des solutions désordonnées, ou aperiodiques [25, 26]. Ce sont des profils de densité extrêmement piqués autour des positions aléatoires moyennes de chaque particule. La référence [25], dans le contexte des sphères dures, met en évidence des profils de densité inhomogènes, obtenus à partir de conditions initiales qui sont des empilements aléatoires de sphères, générés au préalable. Dans la référence [26], les solutions sont obtenues après avoir discrétisé l'espace des positions  $\vec{r}$ . A trois dimensions, il est nécessaire de trouver un compromis entre la résolution spatiale et le volume  $V$  de «l'échantillon numérique». La résolution choisie est de 0.1, tandis que la taille de l'échantillon est de 6 au maximum, en unité de diamètre des sphères dures. Les solutions sont obtenues à partir d'une condition initiale inhomogène, tirée au hasard. En dépit des effets de taille finie, ces solutions semblent nombreuses. Dans les deux cas, les énergies libres de ces solutions aperiodiques finissent par être inférieures à celles de l'état liquide, pour des densités respectivement de 1.14 et 0.85. Enfin, des auteurs ont suggéré que ces profils de densité stationnaires pouvaient avoir un rapport avec les théories de couplage de mode [27].

L'équation approchée à laquelle les solutions aperiodiques doivent obéir (développement au second ordre de l'énergie libre) :

$$\rho(\vec{r}) = \rho_l \exp \left[ \int d\vec{r}' c(\vec{r} - \vec{r}') \Delta \rho(\vec{r}') \right],$$

présente quelque similitude avec les équations de Thouless-Anderson-Palmer [28] pour les aimantations  $\{m_i\}$  d'un verre de spin :

$$m_i = \tanh \left[ \beta \left( \sum_{j \neq i} J_{ij} m_j - \chi m_i \right) \right]. \quad (6.64)$$

Un différence toutefois est que les couplages  $J_{ij}$  sont aléatoires, tandis que  $c(\vec{r})$  est fixé. Cette analogie suggère que les solutions de l'équation pour la densité pourraient être en nombre exponentiellement élevé, et dominer, à terme, la fonction de partition.

Ces profils  $\rho_{(\alpha)}(\vec{r})$  sont actuellement les meilleurs candidats, pour jouer le rôle des états métastables de la phase verre.

## 6.8 Brisure de la symétrie des répliques dans l'approche HNC

### 6.8.1 Liens entre transition vitreuse et modèle à $p$ -spin

Le verre  $p$ -spins est depuis longtemps considéré comme un modèle idéal de transition vitreuse [29]. Cela est dû pour une part à l'analogie formelle entre les équations de couplage de mode 2.15, et l'équation pour la fonction de corrélation du verre  $p$ -spin. Dans le cas particulier  $p = 3$ , cette dernière peut se mettre sous la forme<sup>10</sup>:

$$\frac{\partial C(\tau)}{\partial \tau} = -C(\tau) - \lambda \int_0^\tau du C(\tau - u)^2 \frac{\partial C}{\partial u}; C(0) = 1$$

D'autre part, ce verre de spin possède deux température de transition distinctes qui ont leur contrepartie dans la transition de verre structural. La première est la température «dynamique»  $T_d$ , et marque, en champ moyen, la divergence du temps de relaxation principal. La seconde température,  $T_s$  est la transition thermodynamique proprement dite, qui doit se manifester par des effets calorimétriques.

Dans le cas réel, c'est-à-dire au delà du champ moyen,  $T_d$  deviendrait une température de cross-over entre un régime fluide et un régime très visqueux, le système évoluant au sein d'états métastables à longue durée de vie. Les états métastables les plus profonds, qui dominent la fonction de partition pour  $T \leq T_s$ , seraient de bons candidats pour correspondre aux états de verre idéal [30]. La température expérimentale de transition vitreuse  $T_g$  correspondrait aux états dont la durée de vie deviendrait comparable aux temps «du laboratoire» (*voir figure 6.7*).

Enfin, tant que l'on reste au niveau du champ moyen, la transition du verre  $p$ -spin paraît universelle (similaire, par exemple, à la transition du système modèle avec corrélations à courte distance). C'est pourquoi les résultats concernant ce verre de spin particulier restent présents, en filigrane, derrière l'approche HNC.

### 6.8.2 Brisure de la symétrie des répliques

MÉZARD et PARISI proposent une solution à un pas de brisure [3] des équations 6.61. Cet ansatz consiste à grouper les  $n$  répliques en  $n/m$  paquets de  $m$  répliques.

---

10. En l'absence de vieillissement, et dans la limite «sphérique»

## 6.8. BRISURE DE LA SYMÉTRIE DES RÉPLIQUES DANS L'APPROCHE HNC183

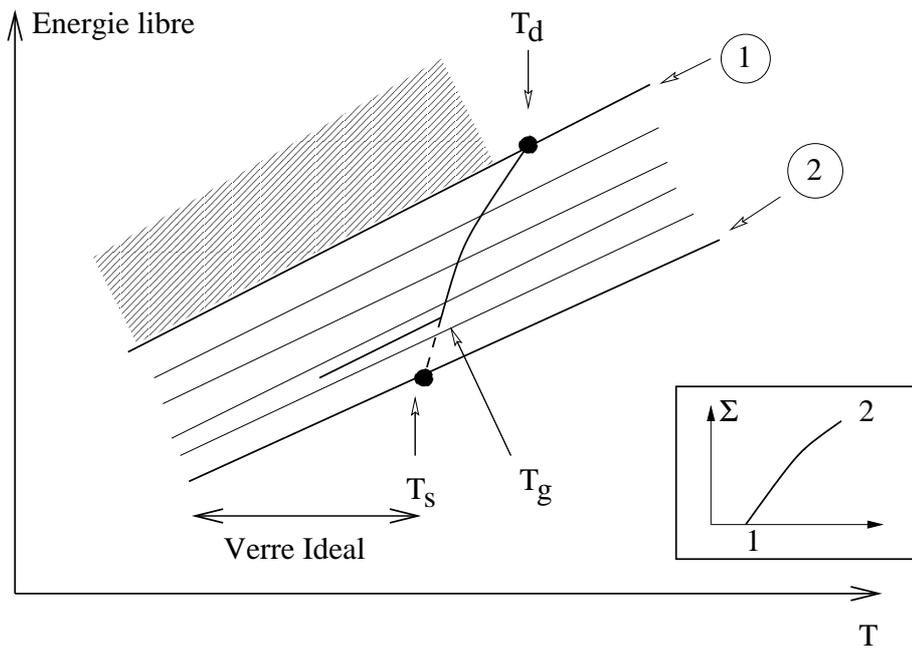


FIG. 6.7 – Lien entre verre  $p$ -spin sphérique et verres structuraux. Ce diagramme [31] présente les états métastables, tels que prédits par le champ moyen [22]. La référence [32] récapitule très clairement les principaux résultats concernant ce verre de spin. A chaque état, on associe une énergie libre qui tient compte à la fois de l'énergie de la configuration, et des fluctuations locales de chaque spin autour de sa valeur moyenne. Les états sont classés par énergie libre croissante  $f$ . Plus les états sont profonds, plus ils sont rares, mais plus ils sont stables. La ligne en gras marquée 1 désigne la limite des états marginalement stables (hessienne à spectre positif ou nul). La ligne 2 désigne les états les plus profonds, et les plus rares. Le fait que ces états restent classés dans le même ordre selon la température est remarquable, et n'est vraie que pour le modèle  $p$ -spin. La zone hachurée correspond aux points stationnaires de l'énergie libre dont la hessienne n'est pas définie positive. La ligne courbe en gras montre, pour une température donnée, l'énergie libre des configurations dominantes. Si  $T > T_d$ , ces configurations se trouvent dans la zone hachurée, et forment, toutes ensemble, «l'état paramagnétique». Au fur et à mesure que le point représentatif se rapproche de la ligne 1, la dynamique de relaxation de champ moyen se ralentit, à cause du nombre de plus en plus restreint de directions plates (section 6.7.1 et chapitre 4). Le temps de relaxation, en champ moyen, diverge à  $T_d$ . Si  $T_s < T < T_d$ , le système est dans des états qui ont une durée de vie infinie (champ moyen) ou longue (dimension finie).  $T = T_s$  correspond au moment où les quelques états les plus profonds dominent la fonction de partition. Ces états seraient donc les «états de verres idéaux». En dimension finie, il arrive un moment où la durée de vie des états devient gigantesque, et de l'ordre des temps de laboratoire. La dynamique se gèle alors, en fonction de la vitesse de trempe, à  $T = T_g$ . Le système reste piégé dans un état d'énergie intermédiaire entre les lignes 1 et 2. La figure en médaillon représente le logarithme du nombre des états métastables, lorsqu'on passe des plus profonds (ligne 1) à ceux qui sont marginalement stables (lignes 2) Le nombre des états métastables distincts est exponentiellement grand [33, 23, 24].

La corrélation entre deux répliques ne dépend que de leur appartenance, soit au même paquet, soit à deux paquets différents [34], ( voir également note<sup>11</sup>).

$$g_{ab}(r) = \begin{cases} g_1(r) & \text{si } a = b, \\ g_2(r) & \text{si } a \neq b, (a, b) \text{ dans le même paquet,} \\ g_3(r) & \text{si } a \neq b, (a, b) \text{ dans des paquets différents.} \end{cases} \quad (6.65)$$

Il faut ensuite rechercher des solutions telles que  $g_2(r)$  soit strictement différent de  $g_3(r)$ . Trouver  $g_2 \neq g_3$  n'est possible qu'à condition qu'il existe un grand nombre «d'états métastables» ( $\alpha$ ) différents, et ayant un profil de densité  $\rho_\alpha(\vec{r})$  inhomogène (seule la phase liquide, «paramagnétique», peut posséder un profil de densité homogène).

Les fonctions  $g_2$  et  $g_3$  sont représentatives des fonctions d'auto-corrélation des profils de densité  $\rho_{(\alpha)}$ . En l'absence de désordre, les auteurs font l'hypothèse que les états  $\rho_{(\alpha)}(\vec{r})$  sont décorrélés entre eux ( $V$  volume de l'échantillon) :

$$\forall \vec{r}; a \neq b; \frac{1}{V} \int d\vec{x} \rho_\alpha(\vec{x}) \rho_\beta(\vec{x} + \vec{r}) \simeq \rho^2, \quad (6.66)$$

ce qui implique  $g_3(r) \equiv 1$ .

La relation entre  $g_2(r)$  et les  $\rho_\alpha(\vec{r})$  est :

$$g_2(\vec{r}) = \frac{1}{\rho^2 \sum_\alpha w_\alpha^2} \sum_\alpha w_\alpha^2 \int \frac{d\vec{x}}{V} \rho_\alpha(\vec{x}) \rho_\alpha(\vec{x} + \vec{r}), \quad (6.67)$$

où apparaissent les poids  $w_\alpha$  normalisés ( $\sum_\alpha w_\alpha = 1$ ) associés à chaque état  $\rho_\alpha$  [3].

$g_1(\vec{r})$ , enfin, s'avèrera peu différent de sa valeur dans la phase liquide, suggérant que les profils de densité  $\rho_\alpha(\vec{r})$  sont composés d'une série de pics dont les positions sont réparties aléatoirement, comme le seraient les positions des particules du liquide figées à un instant  $t$  donné.

L'énergie libre  $J$  s'écrit dans ce cas particulier :

$$\begin{aligned} 2\beta J = & \rho^2 \int d\vec{r} g_1(r) \cdot [\ln(g_1(r)) - 1 - \beta(v^{(1)}(r) + v^{(2)}(r))] \\ & + (m-1) g_2(r) \cdot [\ln(g_2(r)) - 1 - \beta v^{(2)}(r)] \\ & \int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} \left\{ \rho \tilde{h}_1(k) - \frac{\rho^2 \tilde{h}_1(k)^2 + (m-1)\rho^2 \tilde{h}_2(k)^2}{2} \right. \\ & \left. - \frac{1}{m} \ln(1 + \rho \tilde{h}_1(k) + (m-1)\rho \tilde{h}_2(k)) + \frac{1-m}{m} \ln(1 + \rho \tilde{h}_1(k) - \rho \tilde{h}_2(k)) \right\} \end{aligned} \quad (6.68)$$

---

11. Mentionnons un point important à propos des notations de l'équation 6.65. Les éléments d'une matrice  $g_{ab}$  hiérarchique sont généralement notés, par convention  $g_0, g_1, \dots, g_m$ , où l'indice  $0, 1, \dots, m$  croît au fur et à mesure que l'on se rapproche de la diagonale [34]. La convention choisie dans ce manuscrit est l'exact opposé. Au moment où cela m'a été signalé, il n'était plus possible de revenir sur ce point. Je prie le lecteur de bien vouloir rectifier par lui-même.

$J$  doit être rendue extrémale par rapport à  $g_1, g_2$  et  $m$ . L'expérience acquise auprès des verres de spin, suggère que  $J$  est minimale par rapport à  $g_1$ , et maximale par rapport à  $g_2$  et  $m$ .

L'expression ci-dessus de l'énergie libre n'est valable que si  $g_3(r) = 1$ , c'est-à-dire si le paramètre  $\delta$  du couplage  $v^{(2)}$  tend vers 0.<sup>12</sup>

**La ligne de transition vitreuse** Le système est dans une phase vitreuse, dès qu'il existe une solution non symétrique des équations de stationnarité :

$$\frac{\delta J}{\delta g_1(r)} = 0; \quad \frac{\delta J}{\delta g_2(r)} = 0; \quad \frac{\partial J}{\partial m} = 0 \text{ et } m < 1. \quad (6.69)$$

L'énergie libre est alors minimale par rapport à  $g_1$  et maximale par rapport à  $g_2$  et  $m$ . Cette solution, extrémale par rapport à  $m$ , doit absolument avoir un paramètre  $m$  plus petit que 1. Cette phase vitreuse disparaît lorsque  $m \rightarrow 1$ , ce qui définit la densité  $\rho_s$  de transition statique. Dans ce manuscrit, cette ligne sera aussi appelé «ligne de coexistence», les solutions symétrique et non symétrique ayant, le long de cette ligne  $m = 1$ , la même énergie libre.

**La ligne de transition dynamique** En supprimant la condition de stationnarité par rapport à  $m$ , et en fixant  $m = 1$ , il est possible de trouver des solutions «à symétrie brisée» pour des densités  $\rho$  inférieures à  $\rho_s$ . Exploitant une analogie avec le verre  $p$ -spin, les auteurs définissent la **densité de transition dynamique**  $\rho_d$  comme l'instant où disparaît la solution  $\{g_1 \neq g_2, \delta J/\delta g_1 = 0, \delta J/\delta g_2 = 0, m = 1\}$ . Cela résulte de ce que dans le modèle  $p$ -spin, la température de transition dynamique (divergence du temps de relaxation principal, et apparition du vieillissement) coïncide avec la ligne où disparaît la solution non symétrique, lorsque le paramètre  $m$  est fixé égal à 1.

Cette identification procure un moyen bien pratique de calculer la ligne de transition dynamique, sans avoir recours à une théorie dynamique! Ce résultat, un peu paradoxal, provient de ce que physiquement, ce sont les mêmes états métastables qui, d'une part font se geler la dynamique, et d'autre part permettent à la solution non symétrique d'exister. D'un point de vue physique, la ligne où disparaît la solution non symétrique permet de situer, sur le diagramme de phase, le moment où la viscosité commence à prendre des valeurs très élevées.

Les auteurs ont trouvé

$$\rho_s \simeq 1.19; \quad \rho_d = 1.17. \quad (6.70)$$

La figure 6.8 montre l'allure d'une solution typique à  $g_2 \neq 1$ . Les figures 6.9, 6.10 et 6.11 présentent des exemples de fonctions de corrélation directes  $c_1(r)$ ,  $c_2(r)$ , ainsi qu'un facteur de structure  $S(k)$ .

---

12. Il est néanmoins avantageux de conserver un couplage  $\delta$  au cours des étapes de calcul intermédiaires, afin de susciter l'apparition d'une fonction  $g_2$  non triviale.

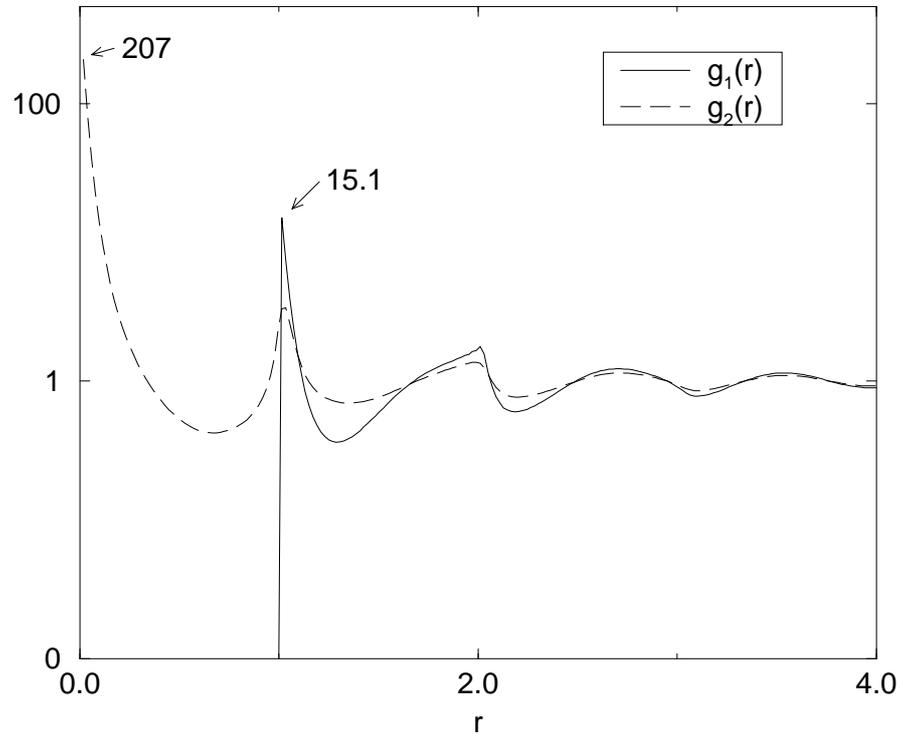


FIG. 6.8 – Solution de HNC à symétrie brisée.  $\rho = 1.17$ . La courbe  $g_3(\vec{r})$  n'est pas représentée. La hauteur du pic de  $g_2$  à l'origine (207) impose d'utiliser des coordonnées logarithmiques. La hauteur du premier pic (15.1) est proportionnelle à la pression réelle du fluide (équation 6.11).

**Interprétation physique** L'interprétation physique des résultats 6.70 est essentiellement fondée sur l'analogie avec le verre  $p$ -spin sphérique, récapitulée en section 6.7.1 et sur la figure 6.7. Si l'on croit, et malheureusement aucun approche systématique n'est venue le prouver, que la solution HNC à symétrie brisée reflète réellement l'apparition des états métastables (équations 6.67, 6.66), alors  $\rho_d = 1.17$  devrait se situer aux alentours de la transition d'une approche couplage de mode, tandis que  $\rho_s = 1.19$  serait proche de la transition thermodynamique de verre idéal. Il faut noter que les sphères dures constituent de ce point de vue un système assez particulier (cf section 6.9).

### 6.8.3 Développements récents

De nouveaux résultats sont venus approfondir la compréhension de la transition vitreuse décrite ci-dessus. Ces approches sont fondées sur le concept de potentiel de

## 6.8. BRISURE DE LA SYMÉTRIE DES RÉPLIQUES DANS L'APPROCHE HNC187

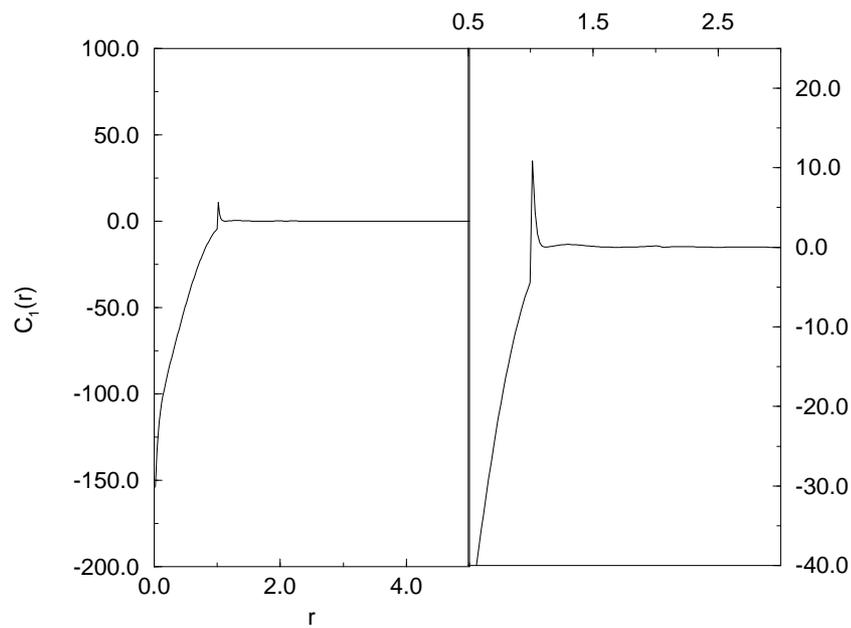


FIG. 6.9 – Fonction de corrélation directe HNC  $c_1(r)$ , pour une densité égale à 1.16, et un désordre nul. La partie de droite est un agrandissement de la zone  $r \simeq 1$ , où  $c_1(r)$  change de signe. La fonction de corrélation directe s'interprète comme l'opposé d'un potentiel d'interaction effectif, qui tend à façonner les profils locaux de densité autour d'une particule donnée. Le pic positif signifie que les particules voisines s'arrangent localement, pour former une coquille (la «cage») autour de la particule centrale.

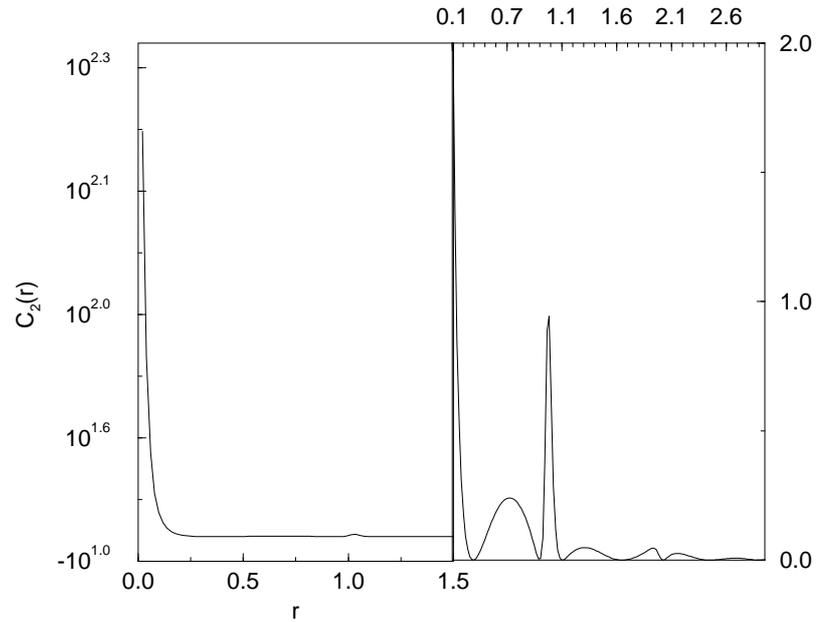


FIG. 6.10 – *Fonction de corrélation directe HNC  $c_2(r)$ , pour une solution à symétrie brisée,  $\rho = 1.16$  et un désordre nul. La fonction  $c_2(r)$  est positive. Comme pour la figure précédente, le pic de  $c_2(r)$  en  $r = 0$ , montre qu'il existe une attraction effective entre répliques d'un même groupe.*

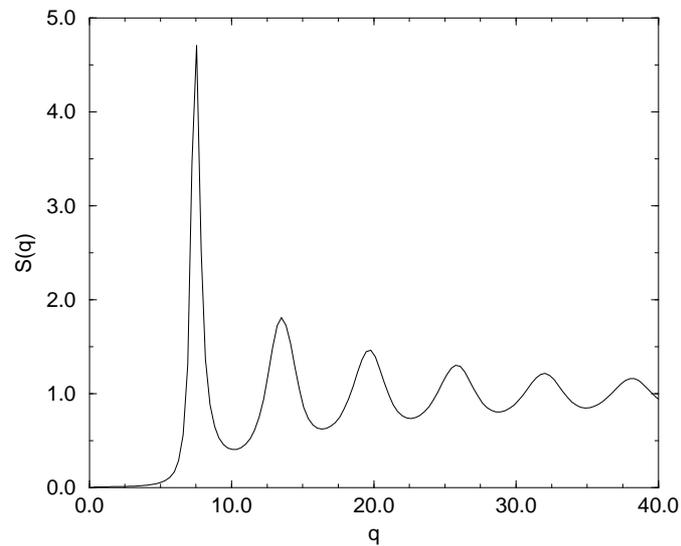


FIG. 6.11 – *Facteur de structure  $S(k) = 1/(1 - \rho\tilde{c}_1)$ , pour une densité  $\rho = 1.16$ .*

réplique [24].

Tout d'abord, les auteurs définissent un paramètre de recouvrement  $q$  entre deux copies  $\{x_i^{(0)}\}, \{x_i^{(1)}\}, i \in [1, \dots, N]$  du fluide :

$$q = \frac{1}{N} \sum_{i,j} \langle \mathcal{V}(\vec{x}_i^{(1)} - \vec{x}_j^{(0)}) \rangle \quad (6.71)$$

La forme de la fonction de couplage  $\mathcal{V}$  a peu d'importance, pourvu qu'elle rende bien compte de la corrélation des positions entre deux copies du système. Un  $\mathcal{V}$  exponentiel comme (7.1), convient parfaitement, pour peu que la largeur de la gaussienne soit de l'ordre de 0.3 fois la distance moyenne entre particules [21].

Le potentiel de réplique  $V(q)$  représente le coût en énergie libre nécessaire pour maintenir une réplique du système à un recouvrement  $q$ , avec une réplique fixée qui sert de référence. Autrement dit, sachant qu'une configuration typique du système, occupe les positions  $\vec{x}_i^{(0)}$ , la probabilité qu'une autre configuration indépendante  $\vec{x}_i^{(1)}$ , ait un recouvrement  $q$  avec  $\vec{x}_i^{(0)}$  est égal à  $\exp(-\beta NV(q))$ . Cette probabilité est maximale pour  $q = 0$  (en grande dimension, la plupart des configurations sont orthogonales entre elles). Le potentiel  $V(q)$  possède un grand nombre de propriétés intéressantes.

1° Un minimum secondaire se forme pour une valeur finie de  $q$ , lorsque la transition dynamique a lieu.

2° Ce minimum secondaire est représentatif des états métastables présents entre les transitions statique et dynamique, alors que l'approche exposée dans la section précédente ne permet pas de se rendre compte de leur existence.

3° La transition statique est déterminée par le moment où la valeur de  $V(q)$  en son minimum secondaire est 0. La mesure de Boltzmann se concentre alors dans les quelques états d'énergie libre la plus basse, entraînant une brisure de la symétrie des répliques.

Ce potentiel de répliques est donc un outil d'analyse très fin, dont il reste à montrer comment il est déterminé en pratique.

La configuration  $\{x_i^{(0)}\}$  de référence est d'abord tirée au hasard avec le poids de Boltzmann correspondant au hamiltonien, en l'absence de désordre ( $\delta = 0$ ) :

$$\mathcal{H} = \sum_{i \neq j} v^{(1)}(\vec{x}_i^{(0)} - \vec{x}_j^{(0)})$$

Le hamiltonien des positions 6.3 est ensuite modifié de façon à introduire un couplage fini, paramétré par  $\epsilon$  entre les particules  $\vec{x}_i$  et la configuration de référence  $\vec{x}_i^{(0)}$ , gelée :

$$\mathcal{H}_{[\epsilon, \vec{x}_i^{(0)}]} = \sum_{i \neq j} v^{(1)}(\vec{x}_i - \vec{x}_j) + \epsilon \cdot \mathcal{V}(\vec{x}_i - \vec{x}_j^{(0)}). \quad (6.72)$$

Ce couplage favorise le rapprochement entre les  $\vec{x}_i$  et les  $\vec{x}_i^{(0)}$ , et leur recouvrement augmente. La valeur de  $q(\epsilon)$  associée à  $\epsilon$  est celle qui optimise le compromis entre le poids de Boltzmann  $\exp(\beta N \epsilon q)$  (gain d'énergie) et la rareté des configurations  $\exp(-\beta NV(q))$ , autrement dit qui rend minimal  $V(q) - \epsilon q$ .

D'autre part, l'énergie libre  $F_\epsilon$  associée au système de particules  $\vec{x}_i$ , avec le hamiltonien 6.72, est dominée par la valeur de point col :

$$\exp(-\beta N F_\epsilon) = \exp(-\beta N (V(q) - \epsilon q)|_{q(\epsilon)}). \quad (6.73)$$

$F_{\epsilon, [\vec{x}_i^{(0)}]}$  est supposée auto-moyennante par rapport à la position de la configuration  $\{\vec{x}_i^{(0)}\}$ , ce qui permet de ne plus faire y faire référence. Il y a donc entre  $F_\epsilon$  et  $V(q)$  une relation de transformée de Legendre :

$$F_\epsilon = V(q) - \epsilon q |_{q(\epsilon)}. \quad (6.74)$$

Cette équation permet une détermination pratique du potentiel de réplique  $V(q)$ ,  $F_\epsilon$  étant donné par une expression ressemblant à 6.62 [21].

Tout ce calcul se déroule sans briser la symétrie des répliques<sup>13</sup> et pourrait facilement être modifiée, pour tenir compte d'un potentiel désordonné  $\Phi_d(\vec{r})$  non nul. M.CARDENAS, S.FRANZ et G.PARISI obtiennent ainsi :

$$\rho_s = 1.20; \quad \rho_d = 1.17. \quad (6.75)$$

## 6.9 Particularités du fluide de sphères dures

Le système de sphères dures est particulier, en ce que le paramètre de contrôle est la densité  $\rho$  et non pas la température  $T$ . Cette dernière n'apparaît que dans l'énergie cinétique, c'est-à-dire la longueur  $\Lambda(T)$  (équation 6.4).

Les transitions de phase que subissent les sphères dures sont d'origine purement entropique. Lorsque la fraction d'empilement  $\eta = \pi \rho d^3 / 6$ , rapport du volume occupé par les sphères de diamètre 1 au volume total, devient trop importante, les sphères dures gagnent de l'entropie à se mettre en ordre. Cela se produit pour une densité de l'ordre de  $\rho_m = 0.94$  [36].

D'autre part, si la cristallisation a été évitée grâce à une trempe rapide, des effets vitreux semblent se manifester pour  $\rho \simeq 1.15$  [3, 37]. L'existence d'une transition vitreuse, en ce qui concerne les simulations de dynamique moléculaire, est loin d'être claire.

L'empilement le plus compact que puisse atteindre un système désordonné de sphères dures est d'environ  $\rho = 1.22$  [36], soit encore une fraction d'empilement de l'ordre de 0.69 (à comparer avec le 0.74 des empilements les plus compacts). Dans le cas des sphères dures, les «bassins» de l'espace des configurations, ont en fait une énergie égale à zéro, et les barrières séparant les bassins sont soit infranchissables, car infinies, soit entropiques, c'est-à-dire ne nécessitent pas d'énergie d'activation mais correspondent à un cheminement étroit et tortueux. Si les sphères dures sont placées dans une boîte aux parois rigides, à forte densité, les configurations les plus compactes seront séparées par des barrières infinies. L'approximation HNC ne peut donc pas décrire

---

13. Tant que les auteurs se restreignent au voisinage des minima du «potentiel»  $V(q)$  [35]

une telle situation atypique. En imaginant maintenant une boîte aux parois élastiques, on peut de nouveau envisager de passer d'une configuration compacte à la suivante. Telle pourrait être la situation décrite par l'approximation HNC, appliquée aux sphères dures.

Notons qu'en présence d'un potentiel extérieur  $\Phi_d$ , la température redevient un paramètre pertinent, mais facilement absorbé dans l'amplitude  $\delta$  du désordre.



# Chapitre 7

## Transitions structurales : résultats

Le but de ce chapitre est d'étendre le calcul de MÉZARD et PARISI à désordre fini, de comprendre la nature de la transition vitreuse à fort désordre et de chercher un croisement entre la ligne liquide-cristal et la ligne liquide-verre.

La section 7.1 généralise les équations à désordre fini, et explique brièvement la méthode numérique de résolution. La section 7.2 présente les résultats numériques obtenus : Apparition, disparition, allure des solutions, critères permettant de distinguer les minima, des points cols de l'énergie libre. La section 7.3 offre une vision globale du comportement de la solution non symétrique. La région de coexistence liquide-cristal en présence de désordre est déterminée en section 7.4. Une synthèse des résultats et une discussion physique termine le chapitre (*section 7.5*).

### 7.1 Description du modèle

#### 7.1.1 Les équations HNC à désordre fini

Les particules considérées sont des sphères dures dont le diamètre fixe l'unité de longueur microscopique. Le désordre, ou de façon équivalente le potentiel inter-réplique est une gaussienne :

$$\begin{aligned} v^{(2)}(r) &= -\beta\delta \cdot \mathcal{V}(r) \\ &= -\beta\delta \cdot \exp\left(-\frac{r^2}{\xi^2}\right) \end{aligned} \quad (7.1)$$

La température n'intervient qu'à travers le préfacteur  $\beta\delta$ . On convient de fixer dans tout ce chapitre  $\beta = 1$ .  $\xi$  est la longueur de corrélation du désordre. Son choix revêt une grande importance, et les résultats en dépendent de façon significative. Faute de temps, l'étude systématique du rôle de  $\xi$  n'a pas été entreprise. Nous avons fait le choix  $\xi = 0.25$  (en unité de diamètre de sphère dure), car cette valeur semblait donner des résultats assez intéressants, induisant des variations significatives des fonctions de corrélation  $g_2, g_3$ , avec le paramètre  $\delta$ . Ce choix s'avère très proche de la valeur

$\mathcal{V} = \Theta(1 - r/0.3)$  utilisée en référence [21]. Il s'agit d'une coïncidence, mais répondant aux mêmes nécessités.

Nous utilisons l'ansatz de PARISI pour les fonctions de corrélation  $g_1, g_2, g_3$ , sachant que  $g_3 \neq 1$  si le couplage  $\delta$  est non nul. Le système d'équations de Ornstein-Zernike s'écrit dans la limite  $n \rightarrow 0$ , et dans l'espace réciproque :

$$\begin{aligned}\tilde{h}_1 &= \tilde{c}_1 + \rho\tilde{h}_1\tilde{c}_1 + (m-1)\rho\tilde{h}_2\tilde{c}_2 - m\rho\tilde{h}_3\tilde{c}_3 \\ \tilde{h}_2 &= \tilde{c}_2 + \rho\tilde{h}_1\tilde{c}_2 + \rho\tilde{h}_2\tilde{c}_1 + (m-2)\rho\tilde{h}_2\tilde{c}_2 - m\rho\tilde{h}_3\tilde{c}_3 \\ \tilde{h}_3 &= \tilde{h}_3 + \rho\tilde{h}_3\tilde{c}_1 + \rho\tilde{h}_1\tilde{c}_3 + (m-1)\rho\tilde{h}_2\tilde{c}_1 + (m-1)\rho\tilde{h}_1\tilde{c}_2 - 2m\rho\tilde{h}_3\tilde{c}_3\end{aligned}\quad (7.2)$$

Les équations HNC, dans l'espace réel, s'écrivent :

$$g_1 = \exp(-\beta v^{(1)} - \beta v^{(2)} + h_1 - c_1) \quad (7.3)$$

$$g_2 = \exp(-\beta v^{(2)} + h_2 - c_2) \quad (7.4)$$

$$g_3 = \exp(-\beta v^{(2)} + h_3 - c_3) \quad (7.5)$$

L'énergie  $J$  est égale à :

$$\begin{aligned}2\beta J &= \rho^2 \int d\vec{r} \left\{ g_1(r) \left[ \ln g_1(r) - 1 + \beta v^{(1)}(r) + \beta v^{(2)}(r) \right] \right. \\ &\quad + (m-1) g_2(r) \left[ \ln g_2(r) - 1 + \beta v^{(2)}(r) \right] \\ &\quad \left. - m g_3(r) \left[ \ln g_3(r) - 1 + \beta v^{(2)}(r) \right] \right\} \\ &\quad + \int \frac{d^3q}{2\pi^3} \left\{ \rho\tilde{h}_1 - \frac{\rho^2}{2} (\tilde{h}_1^2 + (m-1)\tilde{h}_2^2 - m\tilde{h}_3^2) \right. \\ &\quad \left. - \frac{\rho\tilde{h}_3}{1 + \rho\tilde{h}_1 + (m-1)\rho\tilde{h}_2 - m\rho\tilde{h}_3} - \ln(1 + \rho\tilde{h}_1 - \rho\tilde{h}_2) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{m} \ln \left( \frac{1 + \rho\tilde{h}_1 - \rho\tilde{h}_2}{1 + \rho\tilde{h}_1 + (m-1)\rho\tilde{h}_2 - m\rho\tilde{h}_3} \right) \right\}\end{aligned}\quad (7.6)$$

Le premier cas particulier remarquable est celui où  $g_2 = g_3$ . Toute référence à la variable  $m$  disparaît, que ce soit dans les équations de Ornstein-Zernike, ou dans l'énergie  $J$ . Ce n'est autre que la solution symétrique des répliques :  $g_{ab} = g_1$  si  $a = b$  ou  $g_3$  si  $a \neq b$ .

Le second cas est plus remarquable encore. Quand  $m = 1$ , à cause des facteurs  $(m-1)$ , les fonctions  $h_2, c_2$  se retrouvent coupées des fonctions  $h_1, h_3, c_1, c_3$ . Autrement dit, on peut affecter à  $h_2, c_2$  une valeur arbitraire, sans que cela affecte aucunement les solutions  $h_1, h_3, c_1, c_3$  du système. Parallèlement, l'énergie  $J$  devient strictement indépendante de la fonction  $g_2$ . Un corollaire immédiat est que lorsque  $m = 1$ , les solutions  $(g_1, g_2, g_3)$  et  $(g_1, g_3, g_3)$  sont simultanément solutions du système d'équations. La fonction  $g_3$  est alors commune à la solution à symétrie brisée  $g_2 \neq g_3$  et à la solution symétrique  $g_2 = g_3$ . Donc, lorsque  $m = 1$ , on résout simultanément HNC pour les cas symétrique et non symétrique.

Il est très utile de réécrire la fonction  $J$  au voisinage de  $m = 1$  en puissances de  $(m - 1)$ .

$$J = \Phi_0[g_1, g_3] + (m - 1) \Phi_1[g_1, g_2, g_3] + \mathcal{O}((m - 1)^2) \quad (7.7)$$

$$\begin{aligned} \Phi_0[g_1, g_3] &= \rho^2 \int d\vec{r} \left\{ g_1 \cdot [\ln g_1 - 1 + \beta v^{(1)} + \beta v^{(2)}] + g_3 \cdot [\ln g_3 - 1 + \beta v^{(2)}] \right\} \\ &\quad + \int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} \left\{ \rho \tilde{h}_1 - \frac{1}{2}(\rho^2 \tilde{h}_1^2 - \rho^2 \tilde{h}_3^2) \right. \\ &\quad \left. - \ln(1 + \rho \tilde{h}_1 - \rho \tilde{h}_3) - \frac{\rho \tilde{h}_3}{1 + \rho \tilde{h}_1 - \rho \tilde{h}_3} \right\} \end{aligned} \quad (7.8)$$

$$\begin{aligned} \Phi_1[g_1, g_2, g_3] &= \rho^2 \int d\vec{r} \left\{ g_2 \cdot [\ln g_2 - 1 + \beta v^{(2)}] - g_3 \cdot [\ln g_3 - 1 + \beta v^{(2)}] \right\} \\ &\quad + \int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} \left\{ -\frac{\rho^2}{2}(\tilde{h}_2^2 - \tilde{h}_3^2) - \ln \left( \frac{1 + \rho \tilde{h}_1 - \rho \tilde{h}_2}{1 + \rho \tilde{h}_1 - \rho \tilde{h}_3} \right) \right. \\ &\quad \left. - \left( \frac{1 + \rho \tilde{h}_1 - 2\rho \tilde{h}_3}{1 + \rho \tilde{h}_1 - \rho \tilde{h}_3} \right) \cdot \left( \frac{\rho \tilde{h}_2 - \rho \tilde{h}_3}{1 + \rho \tilde{h}_1 - \rho \tilde{h}_3} \right) \right\} \end{aligned} \quad (7.9)$$

La fonction  $\Phi_0$  ne dépend plus de  $g_2$ . Au point de transition,  $J$  doit être stationnaire pour  $m = 1$ , ce qui implique immédiatement que la ligne de coexistence liquide-verre est le lieu des points où la fonction  $\Phi_1$  s'annule. Plus profondément dans la phase verre,  $\Phi_1$  devient négative,  $(m - 1)\Phi_1$  positive, et l'énergie  $J$  augmente lorsque  $m$  diminue.

Dire que la fonction  $g_2$  est une solution des équations HNC revient à dire que  $\delta\Phi_1/\delta g_2 = 0$ . Paramétrons le chemin menant de la solution symétrique à la solution non symétrique de la façon suivante :

$$\begin{aligned} \lambda &\in [0, 1] \\ \lambda &\mapsto g\{\lambda, r\} = \lambda \cdot (g_2 - g_3)(r) + g_3(r). \end{aligned} \quad (7.10)$$

La fonction de la variable  $\lambda$  :

$$\phi(\lambda) = \Phi_1[g_1, g\{\lambda, r\}, g_3], \quad (7.11)$$

doit partir de  $\phi(0) = 0$  avec une pente horizontale pour rejoindre  $\phi(1)$  à nouveau avec une pente horizontale. Si  $\phi(1)$  est positive, la solution symétrique (liquide) est favorisée, tandis que si  $\phi(1)$  est négative, le système est dans sa phase vitreuse.  $\phi(\lambda)$  permet de caractériser celle des deux solutions (*section suivante*) qu'il faut retenir pour décrire la thermodynamique du système. Une famille de courbes  $\phi(\lambda)$  est présentée en figure 7.1, au voisinage de la transition vitreuse.

### 7.1.2 Méthode de résolution

Deux méthodes numériques ont été utilisées pour résoudre les équations HNC. La méthode principale est due à G.ZERAH [38]. Les fonctions sont discrétisées sur une

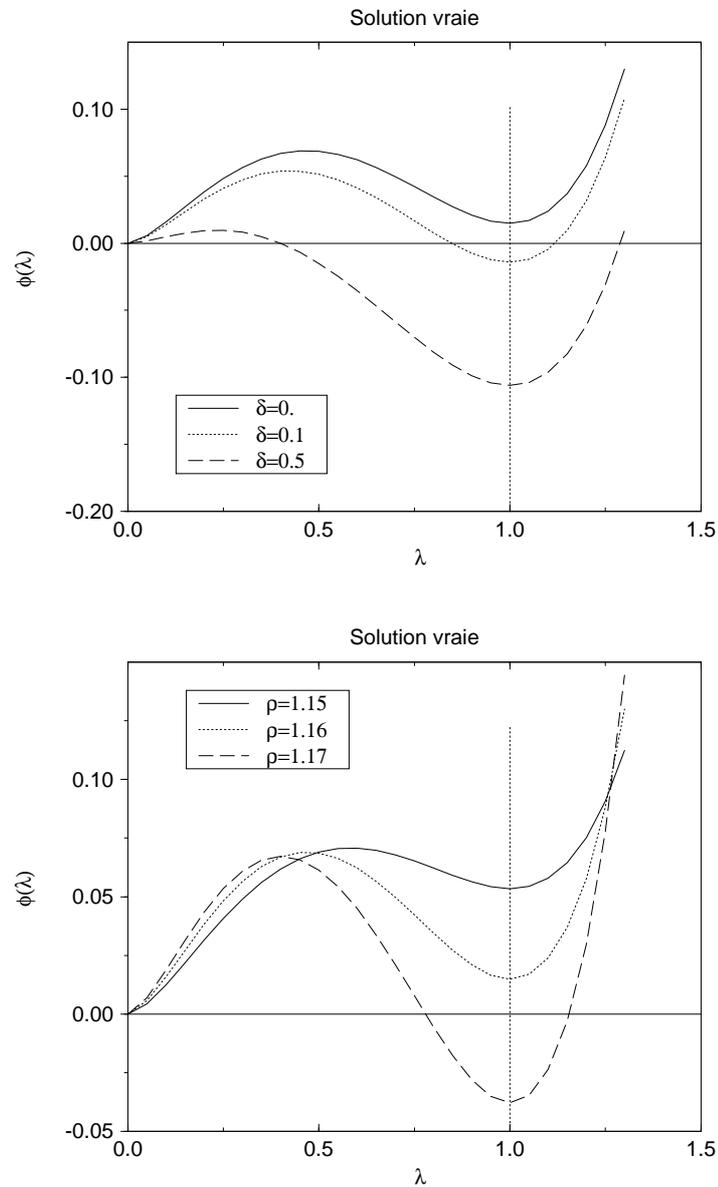


FIG. 7.1 – Figure du haut : Les courbes  $\phi(\lambda)$  au voisinage de la transition vitreuse.  $\rho = 1.16$ .  $\phi(1)$  change de signe entre  $\delta = 0$ . et  $\delta = 0.1$ .  $\lambda = 0$  et  $\lambda = 1$  sont des minima locaux de  $\phi$ . Figure du bas : A désordre nul. La transition a lieu entre  $\rho = 1.16$  et  $\rho = 1.17$ .

grille de  $2^p$  points. Les résultats présentés ici ont été établis pour 512 points. La transformée de Fourier radiale, à 3 dimensions, s'écrit :

$$\begin{aligned} k\tilde{f}(k) &= 4\pi \int_0^\infty dr r f(r) \sin(kr) \\ r f(r) &= \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty dk k \tilde{f}(k) \sin(kr) \end{aligned} \quad (7.12)$$

Cela permet l'usage de transformées de Fourier rapides, qui imposent que les cut-offs respectifs en  $r$  et  $k$  vérifient :

$$R_c \cdot K_c = N \cdot \pi \quad (7.13)$$

La valeur choisie pour  $R_c$  est de 10, ce qui, avec 512 points, correspond à une grille de finesse  $\Delta r \simeq 0.02$ .

La méthode de ZÉRAH est essentiellement une méthode de Newton-Raphson, pour un système à 511 inconnues<sup>1</sup>. Chaque étape nécessite l'inversion d'un jacobien  $511 \times 511$ . L'originalité de l'auteur est d'avoir adapté une méthode de gradient conjugué pour l'inversion de ce jacobien. Le gradient conjugué est une technique bien connue dans les procédures d'optimisation, ou encore pour résoudre des systèmes linéaires. La version utilisée par ZÉRAH permet d'inverser des matrices non auto-adjointes et s'avère très rapide. Cela rend cette méthode plus performante que celle proposée par GILLAN [39]. Néanmoins, ce gradient conjugué souffre d'une limitation sévère. Dès que la matrice est mal conditionnée, il perd toute efficacité et devient numériquement instable, même en double précision (64 bits). Dans le cas présent, la méthode de ZÉRAH a donné des résultats remarquables jusque vers des densités de  $\rho = 1.1$ . Les performances se sont ensuite effondrées, au point de devoir recourir à une méthode du pivot de Gauss, robuste mais très lente.

La seconde méthode, utilisée en complément de la première, est la minimisation directe de la fonctionnelle  $\Phi_1$ , qui permet à coup sûr de tomber sur la solution à symétrie brisée correcte.

La qualité des solutions obtenues est vérifiée en traçant les six fonctions :

$$\begin{aligned} g_1 - \exp(-\beta v^{(1)} - \beta v^{(2)} + h_1 - c_1) \\ \dots \\ h_1 - c_1 - \tilde{\rho} \tilde{h}_1 \tilde{c}_1 - (m-1) \tilde{\rho} \tilde{h}_2 \tilde{c}_2 + m \tilde{\rho} \tilde{h}_3 \tilde{c}_3 \\ \dots \end{aligned} \quad (7.14)$$

et en calculant l'équivalent d'une norme  $L_2$  pour chacune. Sauf mention contraire, la qualité des solutions est très bonne, et aucune des six fonctions ne dépasse la valeur absolue de  $10^{-5}$  à  $10^{-6}$ , dans les cas les plus défavorables.

## 7.2 Résultats numériques

La première surprise a été l'obtention d'une solution à symétrie brisée, mais ne présentant pas les attributs nécessaires pour faire une solution acceptable. Cette solution

---

1. Les valeurs associées à  $r = 0$  et  $k = 0$ , n'interviennent pas en pratique.

$\rho$	1.163	1.16	1.15	1.14	1.13	1.125
$\delta$	0.0	$2.51 \times 10^{-2}$	0.251	0.366	0.535	0.635

TAB. 7.1 – Ligne de coexistence  $\delta_c(\rho)$ . Cette ligne définit la ligne de transition statique, supposée correspondre à la transition de «verre idéal».

est formée d'un triplet  $(g_1, g_2, g_3)$ ,  $g_2 \neq g_3$ .  $g_2$  est piquée à l'origine avec un pic  $g_2(0)$  de l'ordre de 20 à 40. Cette solution existe dès que la densité est supérieure à 1.14. Un exemple est présenté sur la figure 7.2, et la fonction  $\phi(\lambda)$  correspondante sur la figure 7.3.

Contrairement à la solution correcte,  $\phi(1)$  est un maximum local et par conséquent  $\phi(1) > \phi(0) = 0$ . Cette solution ne peut donc satisfaire la condition de stationnarité  $\partial J / \partial m = 0$ . Pour distinguer la solution correcte ( $\phi(1)$  minimum local) de celle-ci, nous appellerons la première «solution normale», et la seconde «solution anormale». Cette solution «anormale» est dénuée de sens physique, mais procure des informations utiles pour le tracé du diagramme de phase final.

### 7.2.1 Comportement des solutions

La solution normale se comporte sans surprise.  $g_2$  est très piquée à l'origine, avec des valeurs typiques de 200. Ce pic grandit lorsque la densité  $\rho$ , ou le désordre  $\delta$  sont augmentés (figures 7.5, et 7.6). Lorsqu'on augmente la valeur du paramètre de désordre  $\delta$ , la différence entre  $g_2$  et  $g_3$  s'accroît, ce qui va, intuitivement, dans le sens d'un renforcement du caractère vitreux de la solution.

La solution anormale présente le comportement inverse. Le pic à l'origine  $g_2(0)$  diminue avec la densité et avec le désordre (figure 7.2 et 7.4). Ce comportement étrange confirme bien le caractère «non-physique» de cette solution.

### 7.2.2 Détermination de la ligne de coexistence

Pour déterminer la ligne de coexistence, on considère la solution non symétrique (normale). Le désordre est graduellement augmenté jusqu'à ce que  $\Phi_1$  change de signe. La valeur  $\delta_c(\rho)$  est ensuite estimée par interpolation linéaire, à partir des deux valeurs encadrant le changement de signe de  $\Phi_1$ . La liste des valeurs obtenues est donnée dans la table 7.1.

Pour une densité de  $\rho = 1.12$ , il n'est plus possible de trouver de valeur  $\delta_c$  pour lequel  $\Phi_1$  s'annule. En effet, soit  $\Phi_1$  reste toujours négative, soit la solution décroche vers la solution symétrique. La ligne de coexistence semble donc présenter un point d'arrêt vers  $\rho^* \leq 1.12$ . La valeur obtenue pour la densité de transition statique est de  $\rho_s = 1.163$ . Cette quantité diffère des valeurs précédemment obtenues de 1.19 [3] et 1.203 [21].

Ce désaccord trouve son origine dans une différence de convention quant à la dis-

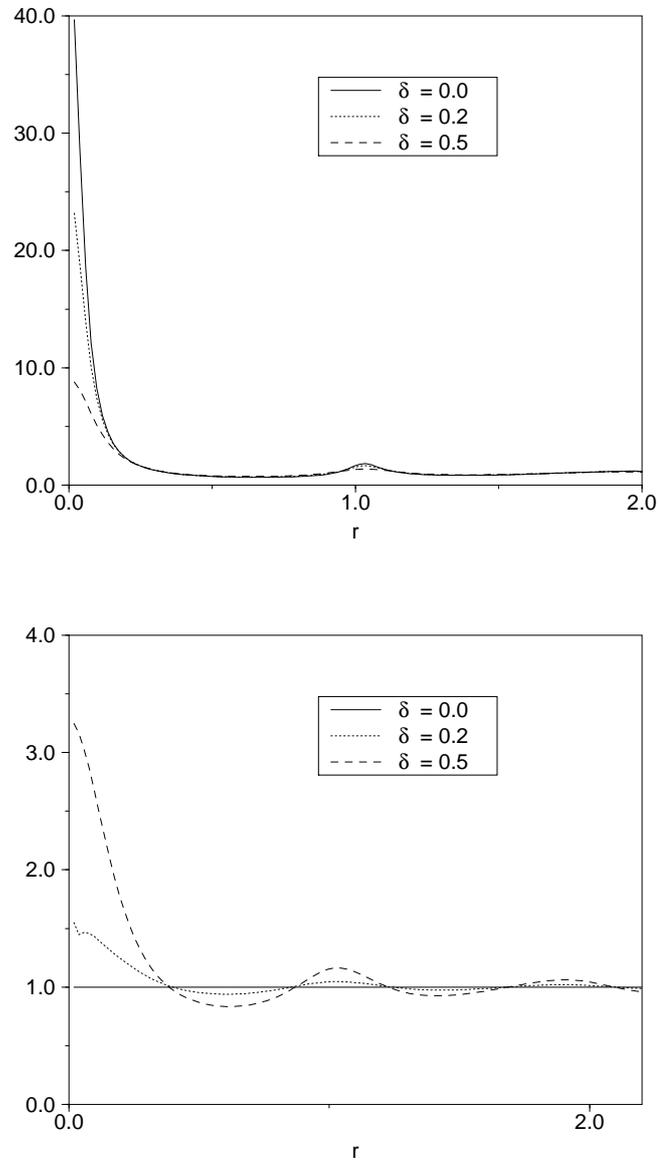


FIG. 7.2 – *Figure du haut* : L'amplitude de  $g_2$  en fonction du désordre pour une densité  $\rho = 1.16$  de la solution anormale.  $g_2(0)$  diminue significativement avec le désordre. *Figure du bas* : La fonction  $g_3$  se structure avec le désordre. A terme  $g_2$  et  $g_3$  se rejoignent, et cette solution anormale disparaît, le long de la ligne  $\delta_{disp}$  table 7.2.

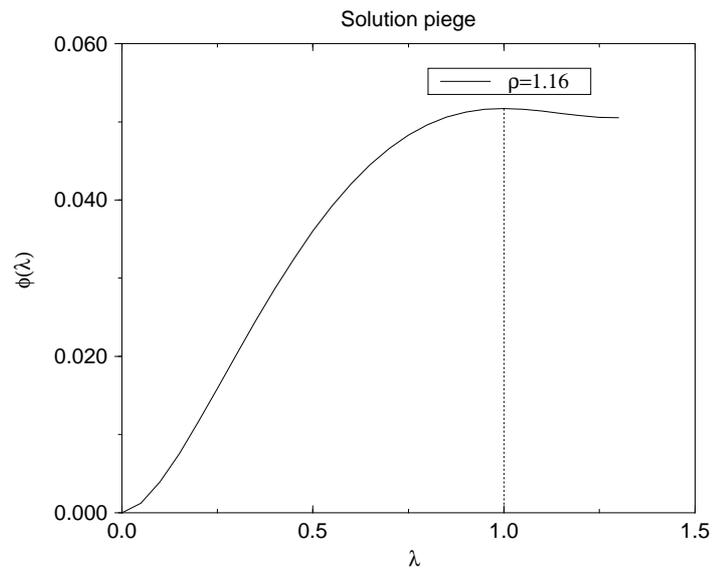


FIG. 7.3 – Fonction  $\phi(\lambda)$  de la solution anormale.  $\phi(1)$  est un maximum local, montrant que  $\Phi_1$  possède au moins une direction descendante. L'allure de  $\phi$  permet à coup sûr de reconnaître la nature des solutions à symétrie brisée.

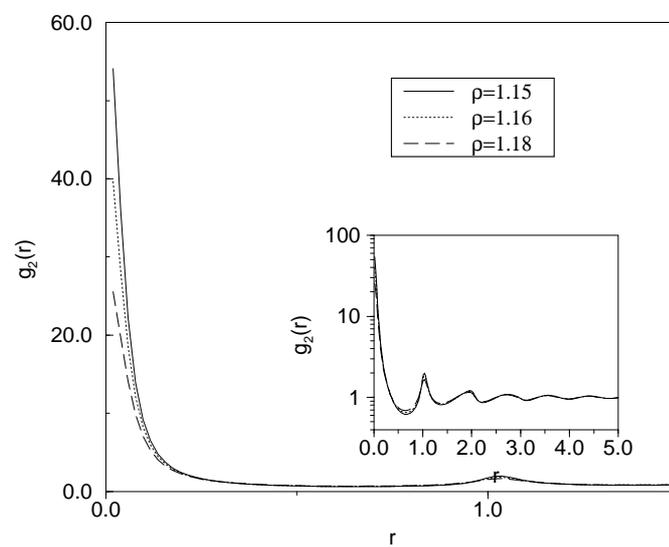


FIG. 7.4 – Solution anormale. L'amplitude de la fonction  $g_2$  diminue significativement, au fur et à mesure que la densité est augmentée. Ces courbes permettent de déterminer le comportement global des solutions que résume la figure 7.11, page 207.

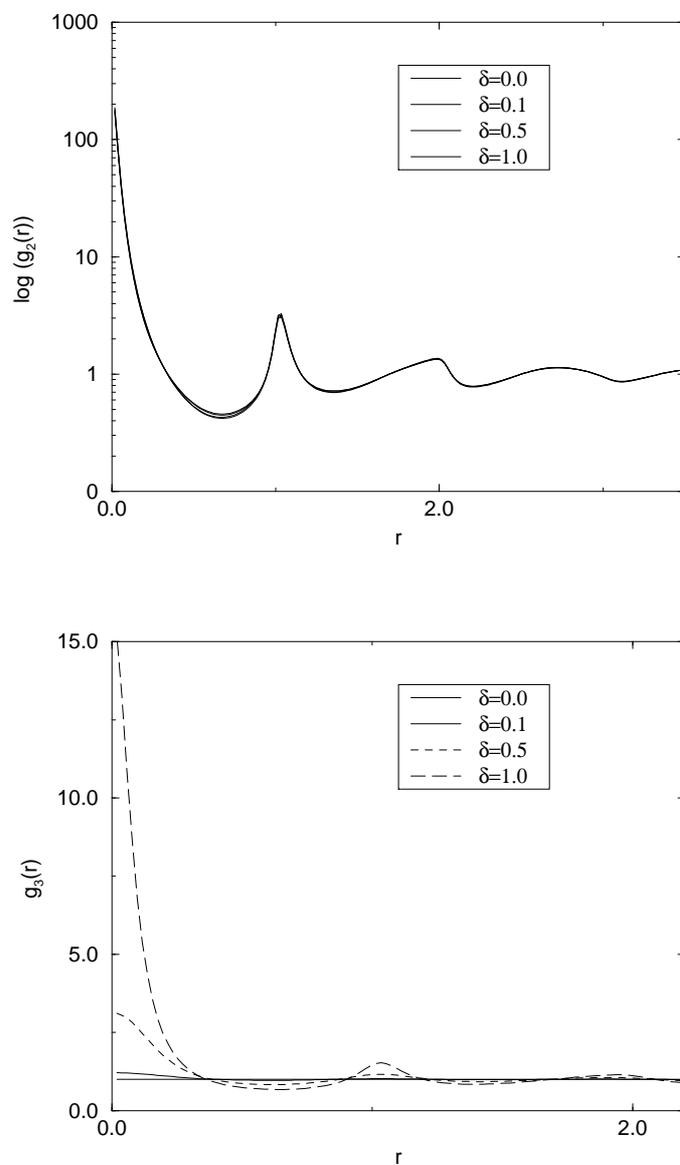


FIG. 7.5 – *Solution normale. Figure du haut : Évolution de la fonction de corrélation  $g_2$  avec le désordre,  $\rho = 1.16$ . Le désordre prend les valeurs  $\delta = 0.0, 0.1, 0.5, 1.0$ . A cause de l'échelle logarithmique, les courbes se distinguent peu. La hauteur du premier pic à l'origine augmente légèrement avec le désordre. Figure du bas : La courbe  $g_3$  pour les mêmes valeurs du désordre.*

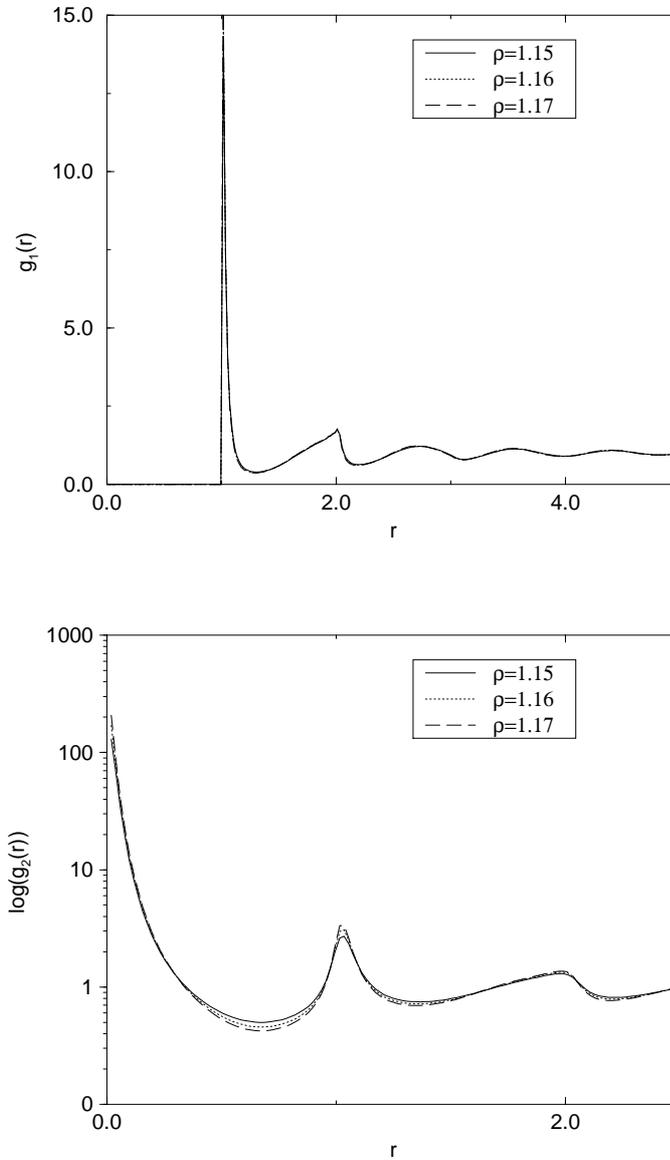


FIG. 7.6 – *Solution normale. Figure du haut: les courbes  $g_1$  à désordre nul, pour trois valeurs de la densité. Les courbes  $g_1$  évoluent très peu, excepté la hauteur du premier pic. Figure du bas: les courbes  $g_2$ , pour ces mêmes valeurs de la densité. La hauteur à l'origine croît avec la densité. Pendant ce temps, la courbe  $g_3$  reste égale à 1.*

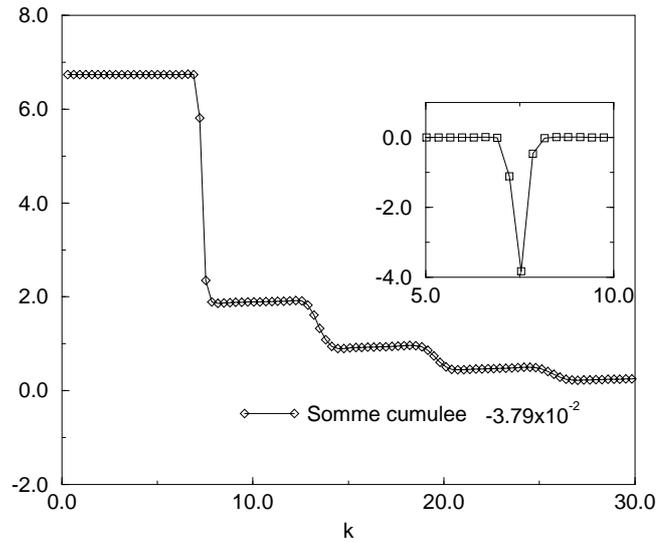


FIG. 7.7 – La somme cumulée de 0 à  $k$  de l'intégrand de l'équation 7.9. Le médaillon présente l'intégrand lui-même. Une fraction de l'ordre de deux tiers du total provient du pic négatif.

crétisation du potentiel répulsif des sphères dures<sup>2</sup>, sur une grille numérique dont le pas est de l'ordre de 0.2. Considérons deux points consécutifs de la grille  $v^{(1)}(r_i) = \infty$  et  $v^{(1)}(r_{i+1}) = 0$ . La même solution numérique peut être aussi bien attribuée à des sphères de diamètre  $r_i$  qu'à des sphères de diamètre  $r_{i+1}$ . La fraction d'empilement  $\pi\rho d^3/6$  fluctue donc de  $3\Delta d/d \simeq 6\%$  en valeur relative, bien suffisante pour que les valeurs annoncées dans ce travail puissent être réconciliées avec celles des références [3, 21].

Il convient de plus de remarquer que le calcul numérique de  $\Phi_1$  est sujet à une forte imprécision. La figure 7.7 montre la somme cumulée de 0 à  $k$  de l'expression 7.9. L'intégration est discrétisée de la façon suivante :

$$\int_0^K d\vec{k} \tilde{f}(k) \approx 4\pi \sum_i \Delta k k_i^2 \tilde{f}(k_i)$$

On constate que la contribution d'un seul des points  $k_i$  est de l'ordre de  $-4$ , soit une fraction non négligeable du total. Or la somme finale est d'ordre  $10^{-3}$  à  $10^{-2}$  et résulte de la compensation de deux termes d'ordre 6. On comprend donc que le résultat final soit sujet à caution, et qu'un schéma numérique légèrement distinct puisse mener à une valeur  $\rho_s$  différente. La qualité des solutions n'est, par contre, pas en cause en elle-même (solutions très bien convergées), ni le nombre de points (passer à 1024 points ne change rien au résultat).

2. Un examen de ce point précis, avec l'aide de G.Parisi a confirmé cette analyse.

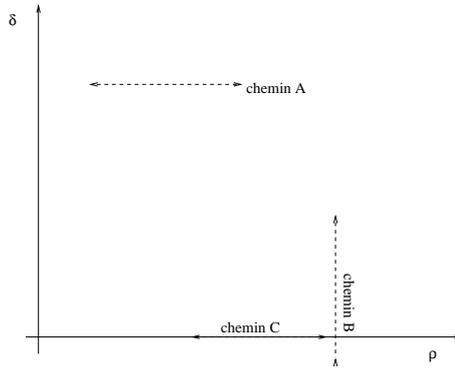


FIG. 7.8 – Les chemins A, B, C le long desquels il est utile de suivre la solution physique normale, et la solution anormale.

$\rho$	1.16	1.15	1.14	1.13
$\delta$	0.67	0.727	0.80	0.91

TAB. 7.2 – Ligne  $\delta_{disp}$  où la solution anormale disparaît continument. Cette ligne n'est pas associée à un phénomène physique particulier, mais participe à la cohérence du diagramme de phase.

### 7.2.3 Paramètre d'ordre

Par analogie avec le verre  $p$ -spin sous champ magnétique [40], le système modèle (figure 2.7, page 57), on s'attend à ce que puissent avoir lieu des transitions continues. Pour cela, définissons le paramètre d'ordre  $\mathcal{A} = \|g_2 - g_3\|$ :

$$\mathcal{A}^2 = \int d\vec{r} (g_2 - g_3)^2 \quad (7.15)$$

$\mathcal{A}$  n'est nul que si la solution est symétrique des répliques. Il est intéressant de suivre le paramètre d'ordre le long du chemin C de la figure 7.8. Le résultat est présenté sur la figure 7.13, page 209. Les paramètres  $\mathcal{A}$  des solutions normale et anormale se confondent pour une valeur de  $\rho$  comprise entre 1.14 et 1.15. A la densité  $\rho = 1.14$ , aucune des deux solutions ne converge bien. On peut affirmer que la densité de transition dynamique  $\rho_d$  est comprise entre 1.14 et 1.15, moment où la solution à symétrie brisée,  $m = 1$ , disparaît. Les deux solutions, normale et anormale, apparaissent par paire dès que  $\rho$  est supérieur à 1.15.

Le deuxième chemin digne d'intérêt est B (figure 7.8). L'amplitude  $\mathcal{A}$  de la solution **anormale** est portée en fonction du désordre, pour plusieurs valeurs de la densité (figure 7.9). L'amplitude  $\mathcal{A}$  semble s'annuler continûment le long d'une ligne  $\delta_{disp}(\rho)$  dont les valeurs sont énumérées dans la table 7.2. A l'approche de cette ligne  $\mathcal{A}$  s'annule comme  $\mathcal{A} \sim |\delta - \delta_{disp}|$ .

Enfin, le long du chemin A (figure 7.8), c'est le paramètre  $\mathcal{A}$  de la solution **normale** qui s'annule pour des valeurs  $\rho_s(\delta)$  (figure 7.10 et table 7.3).  $\mathcal{A}$  s'annule comme

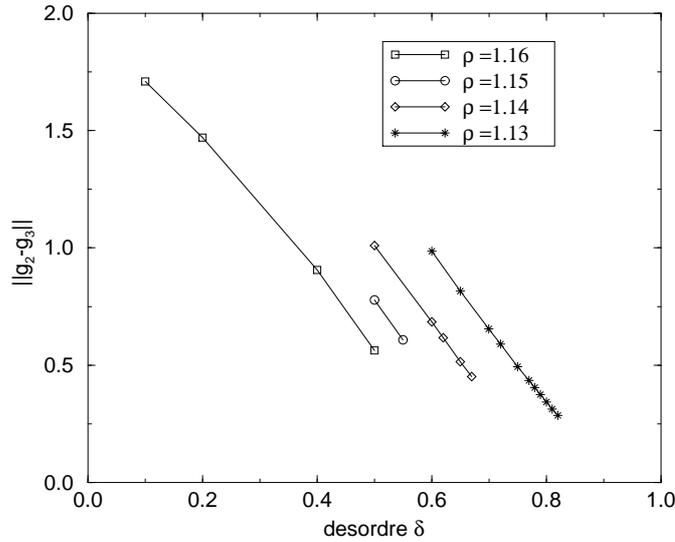


FIG. 7.9 – *Solution anormale. L’amplitude  $\mathcal{A}$  fonction du désordre pour quelques valeurs du désordre. L’amplitude paraît s’annuler, bien que lorsque  $\mathcal{A}$  devient trop faible, la solution ait tendance à décrocher vers la solution symétrique  $\mathcal{A} = 0$ .*

$\rho$	1.10	1.10
$\delta$	1.4	1.3

TAB. 7.3 – *Ligne de transition continue  $\rho_s(\delta)$ , à fort désordre. A cette ligne correspond réellement une transition de phase physique entre deux phases désordonnées, mais qui semble a priori de nature différente de celle observée à faible désordre.*

$$\sqrt{\rho - \rho_s}.$$

Il semble donc qu’à fort désordre, la transition change de nature pour devenir continue.

### 7.3 Interprétation en terme de bifurcation

Étant donné que la solution HNC dérive d’un principe variationnel, il est raisonnable d’envisager l’apparition des solutions à symétrie brisée comme un mécanisme de bifurcation. Reprenons l’exemple bien connu de la famille de courbes  $f_t(x) = x^4/4 - tx^2/2$ , où l’on voit les extrema locaux se comporter comme sur la figure 7.11. La solution  $x = 0$ , minimum pour  $t < 0$ , devient un maximum pour  $t > 0$ . Parallèlement, une paire de minima apparaît en  $\pm\sqrt{t}$ . Bien entendu, l’opposé peut se produire, un maximum local se transformant en un minimum encadré par deux maxima.

Lorsque  $m = 1$ ,  $g_2$  est solution de l’équation  $\delta\Phi_1/\delta g_2 = 0$ . Dans l’analogie avec

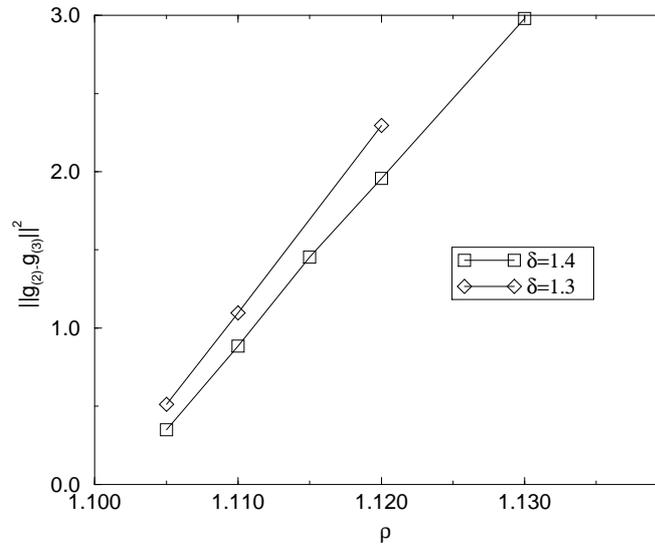


FIG. 7.10 – *Solution normale. Le carré de l'amplitude,  $\mathcal{A}$ , fonction de la densité, pour deux valeurs du désordre. Mêmes remarques que pour la figure précédente.*

l'exemple précédent, le rôle de  $t$  est joué par les paramètres de densité  $\rho$  et de désordre  $\delta$ . Le rôle de  $x$  est tenu par la fonction  $g_2 - g_3$ . Au point de bifurcation apparaît la solution non symétrique  $g_2 > g_3$ , qui coexiste avec la solution symétrique  $g_2 = g_3$ . Il faut noter que ce mécanisme prédit l'existence d'une troisième branche qui logiquement devrait être caractérisée par  $g_2(0) < g_3(0)$ . La compréhension de cette bifurcation est compliquée par le fait que  $g_2 - g_3$  n'est pas de signe constant, et appartient à un espace de dimension infinie. Ainsi l'amplitude  $\mathcal{A} = \|g_2 - g_3\|$  définie précédemment, positive, ne suffit pas à caractériser complètement le mécanisme précis d'apparition des solutions.

Une représentation globale de la bifurcation pourrait être celle de la surface présentée en figure 7.12. L'abscisse et l'ordonnée sont respectivement la densité  $\rho$  et le désordre  $\delta$ . La cote  $z$  est une variable symbolisant la direction de brisure de symétrie  $g_2 - g_3$  (par exemple  $z = \text{sgn}(g_2(0) - g_3(0)) \cdot \|g_2 - g_3\|$ ). La surface est le lieu des solutions des équations HNC, pour  $m = 1$ . A côté de  $g_1(r)$  et  $g_3(r)$ , qui sont déterminées de façon unique, existe un feuillet  $g_2 - g_3 = 0$  correspondant à la solution symétrique. A fort désordre, un second feuillet, situé «au dessus» du premier correspond à la solution non symétrique «normale».

A faible désordre, on rencontre deux feuillets à  $z > 0$ . Le premier est celui de la solution anormale qui rejoint continûment le plan  $z = 0$ . Ce feuillet explique le comportement pathologique de la solution anormale avec le désordre et la densité (*figures 7.4 et 7.2*). Le second est celui de la solution normale qui rejoint harmonieusement la région de fort désordre.

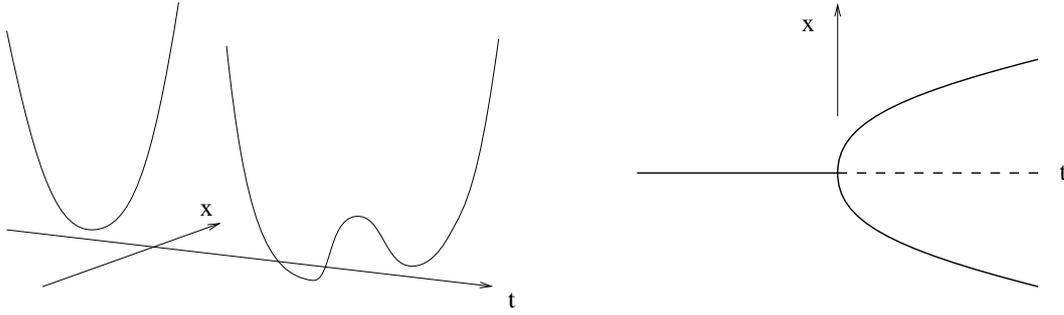


FIG. 7.11 – Apparition de nouveaux minima locaux pour la famille de courbe en “ $x^4$ ”.  $f_t(x) = x^4/4 - tx^2/2$ . En pointillé, le maximum local. A  $t > 0$ , il y a trois solutions  $x = 0, \pm\sqrt{t}$ .

Ce schéma prédit que les solutions se rejoignent pour  $\delta = 0$  est  $\rho = 1.14$ . On le vérifie sur la figure 7.13.

La ligne de transition dynamique  $\rho_d(\delta)$  serait donc associée à la projection orthogonale du pli où se rejoignent les feuillet de la solution normale et anormale. Logiquement, il devrait exister un feuillet situé en dessous du plan  $z = 0$ , mais cette solution n’a pas été observée.

Il existe un argument fort en faveur de ce mécanisme de bifurcation. De façon générique, le fait que 3 (voire 4) solutions puissent concourir en un même point (transition continue) implique que la hessienne  $\delta^2\Phi_1/\delta g_2\delta g'_2$  soit dégénérée en ce point.

Supposons que  $g_2$  soit une solution de  $\delta\Phi_1/\delta g_2 = 0$  pour  $\rho = \rho_0, \delta = \delta_0$ . Toute modification des paramètres  $\rho \mapsto \rho_0 + \Delta\rho, \delta \mapsto \delta_0 + \Delta\delta$  entraîne une modification de la solution  $g_2 \mapsto g_2 + \Delta g_2$ . A l’ordre 1 dans les  $\Delta$ , la nouvelle condition d’équilibre devient :

$$\int d\vec{r}' \frac{\delta^2\Phi_1}{\delta g_2(\vec{r})\delta g_2(\vec{r}')} \cdot \Delta g_2(r') + \frac{\partial}{\partial \rho} \left( \frac{\delta\Phi_1}{\delta g_2} \right) \Delta\rho + \frac{\partial}{\partial \delta} \left( \frac{\delta\Phi_1}{\delta g_2} \right) \Delta\delta = 0 \quad (7.16)$$

Tant que la hessienne de  $\Phi_1$  est non dégénérée,  $\Delta g_2(r)$  reste bien définie, et unique (th. d’inversion locale). Par contraposée, au point de bifurcation, on a  $\det(\delta^2\Phi_1/\delta g\delta g') = 0$ . La hessienne est **singulière** au point de bifurcation.

Il est possible de **diagonaliser une approximation discrète** de  $\delta^2\Phi_1/\delta g\delta g'$ , au voisinage respectivement de la solution symétrique,

$$\rho^{-2} \frac{\delta^2\Phi_1}{\delta g_2(\vec{k})\delta g_2(\vec{l})} \Big|_{g_2=g_3} = \int \frac{d\vec{r}}{(2\pi)^6} \left( \frac{1}{g_3(\vec{r})} - 1 \right) \exp(i(\vec{k} + \vec{l}) \cdot \vec{r}) + \frac{\delta(\vec{k} - \vec{l})}{(2\pi)^3} \cdot \frac{1}{(1 + \rho\tilde{h}_1(k) - \rho\tilde{h}_3(k))^2}, \quad (7.17)$$

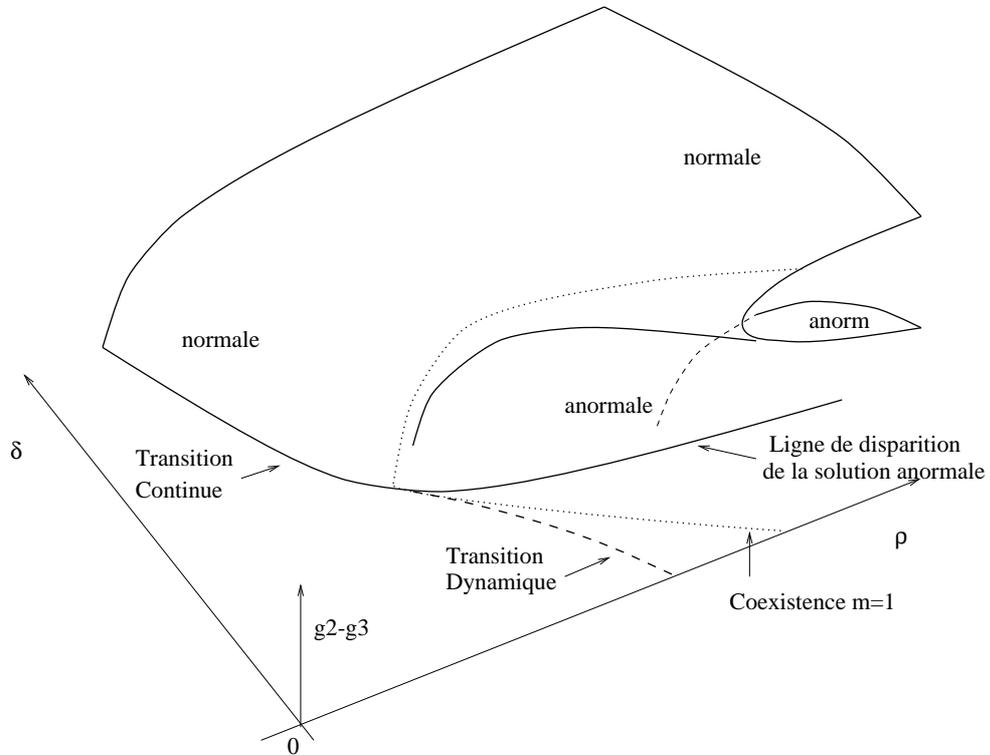


FIG. 7.12 – Comportement global de la surface des solutions,  $m = 1$ . L'axe vertical tient lieu de l'infinité de dimensions de la fonction  $(g_2 - g_3)(r)$ , et joue le rôle de l'axe  $x$  de la figure 7.11. Les paramètres de contrôle sont la densité  $\rho$ , et le désordre  $\delta$ . A fort désordre se produit une bifurcation semblable à celle mentionnée en figure 7.11. A faible désordre, c'est une bifurcation inverse. La solution instable (point col de  $\Phi_1$ ) rejoint la solution symétrique ( $g_2 = g_3$ ) et disparaît tandis que la solution symétrique ( $g_2 = g_3$ ) devient instable. Une solution «stable» est un minimum local absolu de la fonctionnelle  $\Phi_1$ . Une solution instable n'est qu'un point col de  $\Phi_1$  possédant une direction de valeur propre négative. La solution normale est «stable», la solution anormale est «instable». A désordre nul, les solutions normale et anormale apparaissent par paire. La ligne de transition dynamique est définie comme le moment où apparaît la solution non symétrique. Il s'agit donc de l'ombre portée par la projection orthogonale de la surface sur le plan  $(\rho, \delta)$ . Ce mécanisme prévoit toutefois l'existence d'un feuillet situé en dessous du plan  $z = 0$ , associé à une solution qui n'a pas été vue.

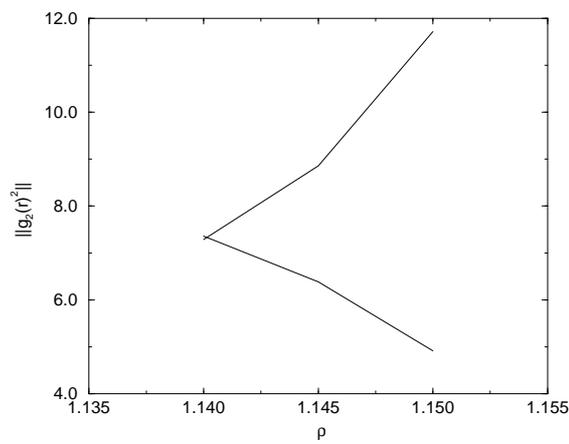


FIG. 7.13 – L'amplitude  $\mathcal{A}^2$  des solutions normale et anormale en fonction de la densité à désordre nul. Les deux lignes se rejoignent. Les solutions normale et anormale apparaissent par paire. La courbe ci-dessus devrait présenter une tangente verticale entre  $\rho = 1.14$  et  $\rho = 1.15$ . En pratique la convergence des solutions devient difficile à obtenir, et par exemple les solutions à  $\rho = 1.14$  ne sont pas bien convergées. Cette courbe illustre l'utilité de suivre la solution anormale, même si celle-ci n'est pas physique. Cela permet de localiser avec une assez bonne précision la ligne de disparition de ces solutions, c'est à dire la ligne de transition dynamique.

$\rho$	1.1126	1.1137	1.121	1.145
$\delta$	1.20	1.00	0.60	0.00

TAB. 7.4 – Ligne de disparition de la solution non symétrique ( $m = 1$ ). Cette ligne correspond à la ligne de transition dynamique  $\rho_d(\delta)$ .

et non symétrique,

$$\rho^{-2} \frac{\delta^2 \Phi_1}{\delta g_2(\vec{k}) \delta g_2(\vec{l})} \Big|_{g_2 \neq g_3} = \int \frac{d\vec{r}}{(2\pi)^6} \left( \frac{1}{g_2(\vec{r})} - 1 \right) \exp(i(\vec{k} + \vec{l}) \cdot \vec{r}) + \frac{\delta(\vec{k} - \vec{l})}{(2\pi)^3} \cdot \frac{1}{(1 + \rho \tilde{h}_1(k) - \rho \tilde{h}_2(k))^2} \quad (7.18)$$

Ces deux expressions représentent la même fonction (à savoir  $\partial^2 \Phi_1 / \partial g \partial g'$ ), évaluée respectivement autour de la solution symétrique  $g_2 = g_3$  et de la solution non symétrique  $g_2 \neq g_3$ . Numériquement, le spectre de la hessienne est «globalement positif». Cependant la plus petite valeur propre de  $\delta^2 \Phi_1 / \delta g \delta g'$  change de signe le long d'une ligne qui se trouve extrêmement proche de la ligne de transition continue, où le paramètre  $\mathcal{A}$  s'annule. Cette observation conforte le mécanisme de bifurcation. Il convient de noter que le paramètre  $\mathcal{A}$  ne s'annule pas de la même façon à fort désordre ( $\mathcal{A} \sim \sqrt{\rho - \rho_s}$ ) et à faible désordre ( $\mathcal{A} \sim \delta - \delta_{disp}$ ).

La table 7.4 présente la ligne où la plus petite des valeurs propres de la forme quadratique 7.18 paraît s'annuler. C'est le long de cette ligne qu'apparaissent par paire les solutions normale et anormale. Il s'agit donc de la ligne de transition dynamique  $\rho_d(\delta)$ .

La table 7.5 présente la ligne où la plus petite des valeurs propres de la forme quadratique 7.17 s'annule. Cette ligne est extrêmement proche de la ligne où l'amplitude du paramètre d'ordre de la solution anormale s'annule.

Comme pour le paramètre d'ordre  $\mathcal{A}$ , le comportement de la plus petite des valeurs propre  $\lambda_{min}$  de la hessienne de  $\Phi_1$  diffère selon les cas. Au voisinage de la ligne de transition dynamique  $\rho_d$  (table 7.4),  $\lambda_{min}^2$  semble s'annuler linéairement avec la densité. En revanche au voisinage de la transition continue (table 7.5), c'est  $\lambda_{min}$  qui paraît s'annuler linéairement avec  $\rho$ . Nous n'avons pas trouvé d'explication pour de telles différences de comportement. La compréhension de la manière dont l'amplitude  $\mathcal{A}$  du «paramètre d'ordre», et la plus petite valeur propre  $\lambda_{min}$ , s'annulent le long des lignes de bifurcation, est directement liée à la possibilité de trouver une «énergie libre de Landau», décrivant l'apparition de la solution vitreuse au voisinage du point «tricritique»  $(\rho^*, \delta^*)$ , où la transition change de nature.

**Les autres valeurs de m.** A fort désordre, la transition est continue (le paramètre  $\mathcal{A}$  croît continument de 0 à la transition, vers une valeur finie positive au sein de la phase de verre).

$\rho$	1.11	1.125	1.13	1.14	1.15	1.16
$\delta$	1.20	1.00	0.93	0.82	0.72	0.64

TAB. 7.5 – Ligne où la plus petite des valeurs propres de 7.17 s’annule. Cette ligne est très proche de la ligne  $\delta_{disp}$ , table 7.2. Cela conforte le mécanisme de bifurcation.

Cependant, la valeur de  $m$  au point de transition, elle, n’est pas facile à déterminer a priori. Pour toute valeur finie  $0 < m < 1$ , il doit exister une ligne  $\rho(m, \delta)$ , dans le plan  $(\rho, \delta)$ , pour laquelle se produit une bifurcation, et l’apparition d’une solution non symétrique ( $g_1, g_2 \neq g_3$ ). La ligne de transition à fort désordre devrait alors coïncider avec l’enveloppe de toutes les courbes  $\rho(m, \delta)$ .

La détermination pratique de  $\rho(m, \delta)$ ,  $m \neq 1$  nécessite de considérer la hessienne de l’énergie libre totale  $J$ , par rapport à  $g_1, g_2, g_3$ . En effet, les équations pour  $g_1, g_2, g_3$  sont couplées lorsque  $m < 1$ . Le résultat, surprenant mais somme toute logique, est que les lignes de bifurcation  $\rho(m, \delta)$  coïncident toutes, et ne dépendent pas de  $m$ . Ce calcul est développé dans l’appendice B.2.

La ligne  $\rho(m = 1, \delta)$  est donc **la véritable ligne de transition à fort désordre**.

En revanche, pour connaître la valeur du paramètre  $m$  que sélectionne le système à la transition, il faudrait aller plus loin que le simple développement au second ordre de l’énergie libre  $J$ , exposé en (B.2).

## 7.4 Ligne de coexistence liquide-cristal

La structure du cristal de sphères dures est cubique à faces centrées (fcc). La possibilité d’un changement de structure avec le désordre n’a pas été envisagée. Les deux familles de vecteurs du réseau réciproque choisies sont celles des vecteurs  $(1, 1, 1)$ , au nombre de 8, et  $(3, 1, 1)$  au nombre de 24. Leur longueur est respectivement de  $6.855\rho^{1/3}$  et  $13.127\rho^{1/3}$ , et ils tombent à proximité du premier et second pic du facteur de structure.

Les paramètres de l’approximation sont au nombre de trois. La fraction de changement volumique  $\eta$  est telle que le rapport de la densité moyenne du cristal  $\langle \rho_c \rangle$  à la densité du liquide  $\rho_l$  est égale à  $\langle \rho_c \rangle / \rho_l = (1 + \eta)$ . Les paramètres  $\mu(\vec{K}_j)$  et  $\mu(\vec{K}_n)$  sont les amplitudes des modulations périodiques de la densité associées à la première et seconde famille de vecteurs du réseau réciproque, respectivement de norme  $K_j$  et  $K_n$ . Par exemple,  $\mu(\vec{K}_j)$  est défini comme :

$$\begin{aligned} \mu(\vec{K}_j) &= \frac{1}{w} \int_{Maille} d\vec{r} e^{i\vec{K}_j \cdot \vec{r}} \Delta\rho(\vec{r}), \\ \Delta\rho(\vec{r}) &= \rho_c(\vec{r}) - \rho_l, \end{aligned} \quad (7.19)$$

$w$  désignant le volume de la maille élémentaire. La quantité  $\beta\delta\overline{F}_{exc}/\delta\rho(\vec{r})$  s’écrit dans

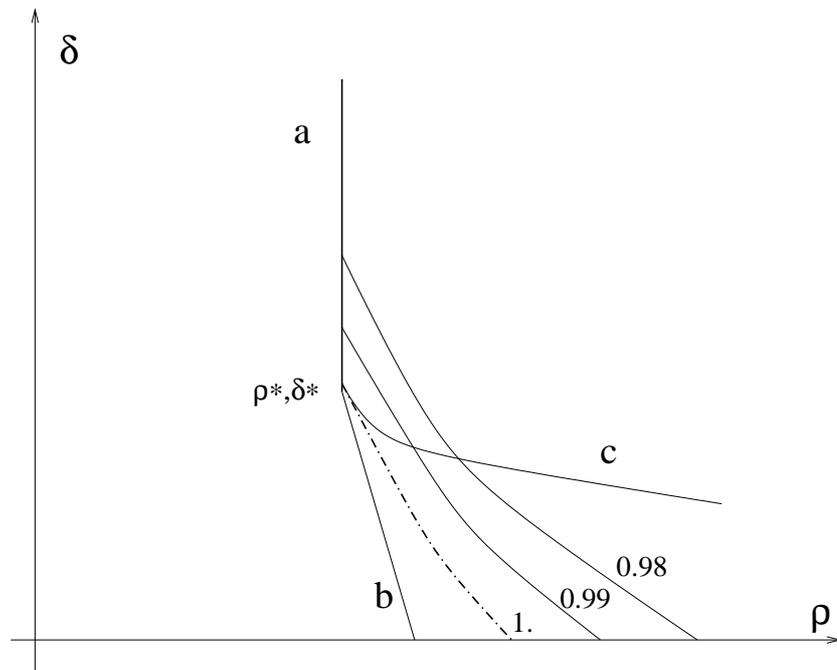


FIG. 7.14 – Nature de la transition, dans le plan densité-désordre. La ligne de transition à fort désordre (a), ne dépend pas de  $m$  (cf appendice B.2). Néanmoins, au voisinage immédiat de la transition, coté verre,  $m$  saute discontinument vers une valeur  $< 1$ . A chaque valeur de  $m = 1, m = 0.99, \dots$  correspond une ligne, le long de laquelle la solution à symétrie brisée correspondante est stationnaire. Leur disposition obéit vraisemblablement au schéma présenté, bien que cela ne soit pas explicitement prouvé. La ligne de transition discontinue à faible désordre (b), et de disparition de la solution anormale (c) sont également tracées sur le schéma. (a), (b) et (c) se rejoignent en  $\rho^*, \delta^*$ .

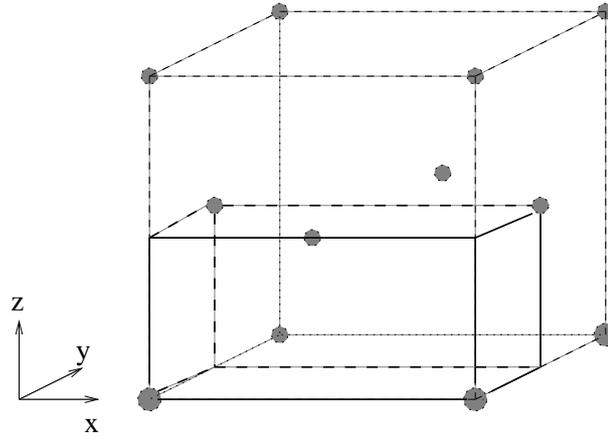


FIG. 7.15 – Paramétrage de la maille élémentaire du réseau fcc. La grande diagonale du cube est  $(2,2,2)$ .  $x$  va de 0 à 2,  $y$  et  $z$  vont de 0 à 1.

l'espace de Fourier :

$$\int d\vec{r}' C(\vec{r} - \vec{r}') \Delta \rho(\vec{r}') = \sum_{\vec{K}_j \in R.R} \tilde{C}(\vec{K}_j) \mu(\vec{K}_j) e^{-i\vec{K}_j \cdot \vec{r}}, \quad (7.20)$$

où l'on a sommé sur tous les vecteurs  $\vec{K}_j$  du réseau réciproque. La fonction  $\tilde{C}$  désigne la différence  $\tilde{c}_1 - \tilde{c}_2$ , conformément à la section de présentation 6.6.2 page 174.

Au point de coexistence, les phases liquide et solide ont les mêmes potentiels chimiques, ce qui permet d'écrire la condition d'équilibre thermodynamique :

$$\rho(\vec{r}) = \rho_l \exp \left[ \sum_{\vec{K} \in R.R} \tilde{C}(\vec{K}) \widetilde{\Delta \rho}(\vec{K}) e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} \right] \quad (7.21)$$

RAMAKRISHNAN et YUSSOUF ne conservent que les deux premières familles de vecteurs  $\vec{K}$ , soit une densité  $\rho(\vec{r})$  égale à :

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r}) &= \rho_l \exp[\tilde{C}(0) \eta \rho_l + 8\tilde{C}(K_j) \mu(K_j) f_j(\vec{r}) + 24\tilde{C}(K_n) \mu(K_n) f_n(\vec{r})]; \\ f_j(\vec{r}) &= 8 \cos(\pi x) \cos(\pi y) \cos(\pi z); \\ f_n(\vec{r}) &= 8 \cos(3\pi x) \cos(\pi y) \cos(\pi z) + 8 \cos(\pi x) \cos(3\pi y) \cos(\pi z) \\ &\quad + 8 \cos(\pi x) \cos(\pi y) \cos(3\pi z); \end{aligned} \quad (7.22)$$

où  $x, y, z$  constituent un paramétrage de la cellule élémentaire du réseau fcc, explicité sur la figure 7.15.

De la forme 7.22 de la densité, on déduit les équations d'auto-cohérence de RY :

$$1 = \int_{Maille} d\vec{r} \rho(\vec{r}) \quad (7.23)$$

$$\mu(K_j) = \frac{\rho_l(1+\eta)}{8} \int_{Maille} d\vec{r} \rho(\vec{r}) \cdot f_j(\vec{r}) \quad (7.24)$$

$$\mu(K_n) = \frac{\rho_l(1+\eta)}{24} \int_{Maille} d\vec{r} \rho(\vec{r}) \cdot f_n(\vec{r}) \quad (7.25)$$

Ces relations expriment que  $\eta, \mu_j, \mu_n$  sont bien les modes de Fourier de la densité  $\rho(\vec{r})$  de 7.22. Lorsque le liquide est suffisamment corrélé ( $\tilde{C}(0), \tilde{C}(K_j), \tilde{C}(K_n)$  assez grands), il existe des solutions non triviales au système d'équations 7.23, 7.24 et 7.25.

Le point de transition est obtenu lorsque :

$$\begin{aligned} \frac{\beta\Delta\Omega}{V} = & \rho_l(1+\eta) \int_{Maille} d\vec{r} \left( \rho(\vec{r}) \ln \frac{\rho(\vec{r})}{\rho_l} - \rho(\vec{r}) + \rho_l \right) \\ & - \frac{1}{2} \left( \tilde{C}(0)\rho_l^2\eta^2 + 8\tilde{C}(K_j) \mu(K_j)^2 + 24\tilde{C}(K_n) \mu(K_n)^2 \right), \end{aligned} \quad (7.26)$$

change de signe.

Une première série de résultats est détaillée dans la table 7.6. Une approximation supplémentaire a, dans ce cas précis, consisté à choisir  $\tilde{C}(K_j)$  et  $\tilde{C}(K_n)$  en des points égaux aux vecteurs d'un réseau réciproque dont la densité correspondrait à celle du liquide de départ  $\rho_l$ . Cela revient à dire que pour estimer la variation de la quantité  $\beta\delta\overline{F}_{exc}/\delta\rho(\vec{r})$ , on a effectué le chemin thermodynamique suivant. 1° Une modulation de la densité suivant les vecteurs d'onde  $K_j$  et  $K_n$  dont la norme est celle qui correspondrait à un réseau fcc de densité égale à celle du liquide. 2° Une compression homogène faisant passer la densité moyenne de  $\rho_l$  à  $\langle\rho_c\rangle = \rho_l(1+\eta)$ , en supposant que la compressibilité du liquide modulé est égale à la compressibilité du liquide homogène (réponse linéaire).

Une seconde série de résultats a été établie en répercutant sur la norme des vecteurs  $K_j, K_n$  du réseau réciproque la variation de densité  $\eta\rho_l$  consécutive à la cristallisation. Il s'agit d'un protocole plus cohérent que le précédent<sup>3</sup>. Le chemin thermodynamique associé consiste d'abord en une compression uniforme  $\rho_l \rightarrow \rho_c$ , puis une modulation à densité moyenne constante. Cette deuxième ligne de coexistence est détaillée dans la table 7.7.

Les deux lignes obtenues s'avèrent assez différentes, et montrent que la méthode de RAMAKRISHNAN-YUSSOUF n'est pas très précise, et procure plutôt une estimation de la position de la ligne de coexistence. Ces deux lignes sont reportées sur le diagramme de phase final (*figure 7.16, page 216*), afin que le lecteur puisse se faire une opinion quant à l'imprécision inhérente à cette approche.

On constate que la fraction de changement volumique  $\eta$  diminue lorsque la densité augmente. Cela est principalement dû à l'accroissement de  $\tilde{C}(0)$  (le milieu devient plus dur), lui même consécutif à l'accroissement de la densité. En revanche les paramètres  $\mu(K_j)$  et  $\mu(K_n)$  augmentent. Le désordre favorise la phase liquide aux dépens du cristal.

Cette ligne de transition paraît croiser la transition continue liquide-verre. Elle devrait à cette occasion perdre son caractère de premier ordre, et le changement volumique  $\eta$  devrait tendre vers 0. Sur ce point la tendance est correcte ( $\eta$  diminue) mais

3. Mais pas forcément quantitativement meilleur.

$\rho$	0.98	1.00	1.05	1.10
$\delta$	0.0	0.63	1.27	1.44
$\eta$	11%	11%	8.5 %	7%
$\mu(K_j)$	1.01	1.02	1.05	1.09
$\mu(K_n)$	0.84	0.8	0.89	0.91

TAB. 7.6 – Les points de transition de l’approche RY, lorsque les valeurs de fonction de corrélation directe  $\tilde{C}(K)$  sont prises en des points d’un réseau réciproque dont la densité serait égale à celle du liquide.

$\rho$	0.935	0.95	1.00	1.05	1.10
$\delta$	0.0	0.40	1.117	1.487	1.840
$\eta$	14%	13.5%	10.4%	7.9%	5.8%
$\mu(K_j)$	0.99	1.00	1.02	1.04	1.06
$\mu(K_n)$	0.81	0.82	0.837	0.852	0.865

TAB. 7.7 – Les points de transition de l’approche RY, lorsque les valeurs de fonction de corrélation directe  $\tilde{C}(K)$  sont prises en des points d’un réseau réciproque ayant vraiment une densité  $\rho_c = \rho_l(1 + \eta)$

loin d’être suffisante. Le paramétrage de RY n’est, par conséquent, plus satisfaisant lorsque  $\delta$  devient élevé. Il faudrait trouver le moyen de décrire un «verre de Bragg», ou encore un cristal avec désordre topologique. D’un point de vue physique, l’élargissement des pics de Bragg devrait se traduire par un lissage de la fonction de corrélation directe :

$$\overline{C}_{eff}(K_j) = \left( \int_{-\Delta K}^{\Delta K} dk W(k) \right)^{-1} \int_{K_j - \Delta K}^{K_j + \Delta K} \tilde{C}(k) W(K_j - k) dk, \quad (7.27)$$

le poids  $W(k)$  et l’intervalle  $\Delta K$  étant des fonctions du désordre à déterminer.

## 7.5 Le diagramme de phase et conclusion

### 7.5.1 Les données brutes

Les lignes de transition décrites dans les sections précédentes se trouvent récapitulées, de façon «brute», sur la figure 7.16.

Le point «tricritique»  $(\rho^*, \delta^*)$  est défini comme le confluent de la ligne de transition dynamique et de la ligne de disparition de la solution anormale. Ce point devrait également être le point où la ligne de transition à fort désordre vient se brancher.

La ligne de coexistence  $m = 1$  devrait, elle aussi, se terminer au point tricritique  $(\rho^*, \delta^*)$ . Malheureusement, à l’approche de  $(\rho^*, \delta^*)$ , les solutions numériques deviennent difficiles à obtenir, et la détermination de la ligne de coexistence, délicate. Il semble raisonnable, cependant, de prolonger la ligne de coexistence jusqu’à  $(\rho^*, \delta^*)$ .

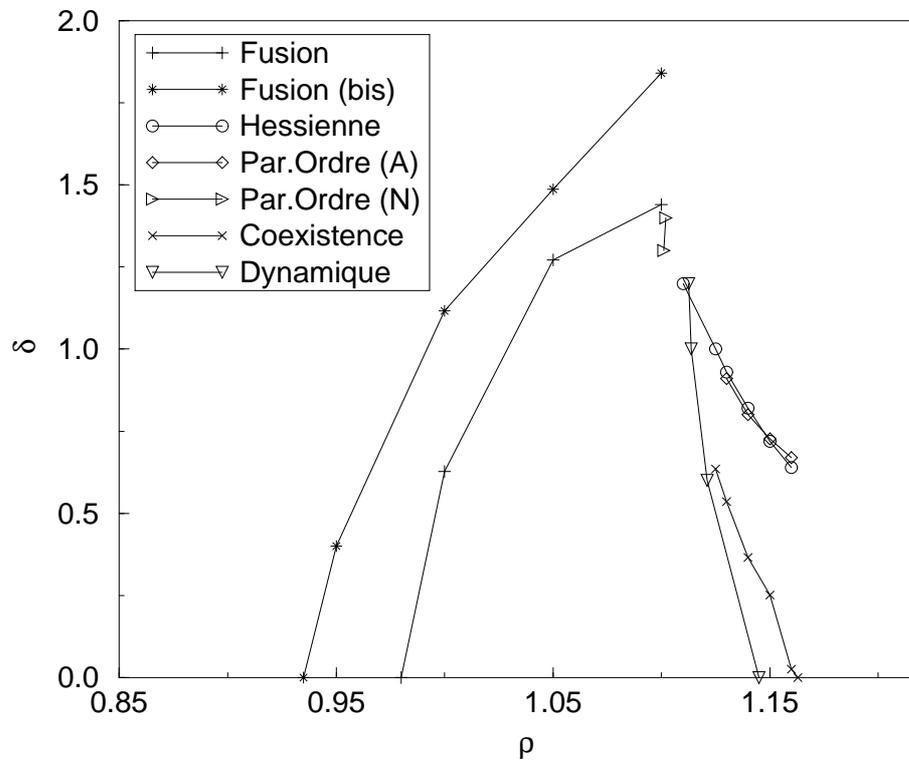


FIG. 7.16 – Toutes les lignes de transitions, placées sur le même graphique. «Fusion» est la ligne de coexistence liquide-cristal, par la théorie de RY, obtenue lorsque l'on ne répercute pas le changement de densité sur la longueur du vecteur du réseau réciproque. «Fusion (bis)» est la ligne de transition lorsqu'on répercute ce changement de densité. «Par Ordre (A)» est la ligne  $\rho_{disp}$  où le paramètre d'ordre de la solution anormale s'annule. «Par Ordre (N)» est la ligne  $\rho_s$  où le paramètre d'ordre de la solution normale s'annule, à fort désordre. «hessienne» est la ligne où la plus petite des valeurs propres de la forme quadratique 7.17 change de signe. Cette ligne se superpose aux deux lignes précédentes (sur la figure, cette courbe est interrompue, mais pourrait être prolongée vers le haut). «Coexistence» est la ligne  $\rho_s$  de «coexistence» symétrique/non symétrique à faible désordre. C'est la véritable ligne de transition vitreuse, en vertu de ce qui a été dit à la section 6.8.2. «Dynamique» est la ligne où disparaît la solution non symétrique, assimilée à la ligne de transition dynamique (section 6.8.2). Il est vraisemblable que les lignes «Par Ordre(A)», «Par Ordre(N)», «Coexistence», «Dynamique» soient concourantes en un même point. Ce diagramme serait équivalent à celui du système modèle (figure 2.7, page 57).

La ligne de transition continue à fort désordre peut être déterminée soit en recherchant les points où l'amplitude  $\mathcal{A}$  s'annule (*figures 7.9, 7.10*), ce qui nécessite de connaître la solution à symétrie brisée, soit en recherchant les points où la plus petite des valeurs propres de la hessienne  $\delta^2\Phi_1/\delta^2g_2$  (7.17) change de signe. L'accord des deux méthodes est excellent.

La ligne de disparition dynamique de la solution à symétrie brisée ( $m = 1$ ), se calcule en extrapolant la position du point où la hessienne 7.18 devient non définie. Cette ligne peut être vue également comme une «spinodale» de la solution à symétrie brisée. Elle délimite la région où les états métastables commencent à jouer un rôle prépondérant, sans pour autant dominer la fonction de partition.

Le point tricritique se situe au croisement des deux lignes précédentes. Sa position est  $\rho^* = 1.113 \pm 0.003$  et  $\delta^* \simeq 1.20 \pm 0.01$ . Il est vraisemblable qu'une méthode de potentiel de réplique, convenablement modifiée pour tolérer simultanément un désordre  $\delta$  et un couplage  $\epsilon$ , permettrait une détermination plus aisée de ces trois lignes de transition, dans la région de coexistence solution symétrique/non symétrique. En effet, les méthodes exposées dans ce chapitre nécessitent d'avoir trouvé au préalable une solution non symétrique des équations HNC.

Deux lignes de coexistence liquide-solide sont tracées. Chacune semble croiser la ligne de transition liquide-verre, pour un paramètre de densité presque identique,  $\rho_c = 1.10$ , mais des valeurs du désordre distinctes,  $\delta_c$  compris entre 1.4 et 1.8. Néanmoins le fait que la transition persiste à rester du premier ordre, montre l'insuffisance de l'approche RY (où l'on ne tient compte que des deux premières familles de vecteurs  $\vec{K}_j$ ), lorsque l'amplitude du désordre prend des valeurs élevées. La ligne de transition continue à fort désordre n'a pas été explorée, pour des valeurs du désordre supérieure à  $\delta = 1.5$ .

La ligne de transition à fort désordre paraît légèrement réentrante et, quoi qu'il en soit, presque verticale, au dessus d'une densité critique  $\rho^* = 1.10$ .

## 7.5.2 Éléments de discussion physique

L'interprétation physique des résultats de ce chapitre repose pour l'essentiel sur l'analogie avec la physique du modèle  $p$ -spin sphérique, présentée à les sections 6.7.1, 6.8.1 et figure 6.7.

Le diagramme de phase du système de sphères dures avec désordre est présenté en figure 7.17. Y sont figurés trois domaines. Un domaine «Liquide», un domaine «Cristal» où le liquide est métastable, un domaine «Verre» où le liquide est devenu un verre.

La ligne de transition dynamique marque la transition entre une relaxation structurale type «couplage de mode» (ralentissement algébrique du temps de relaxation) et une relaxation par activation thermique. La zone hachurée est par conséquent la zone où le fluide de sphères dures devient très visqueux. Rappelons ici la spécificité des sphères dures en matière de barrière d'activation (section 6.9): ce système serait très peu générique en ce qui concerne la relaxation entre états métastables.

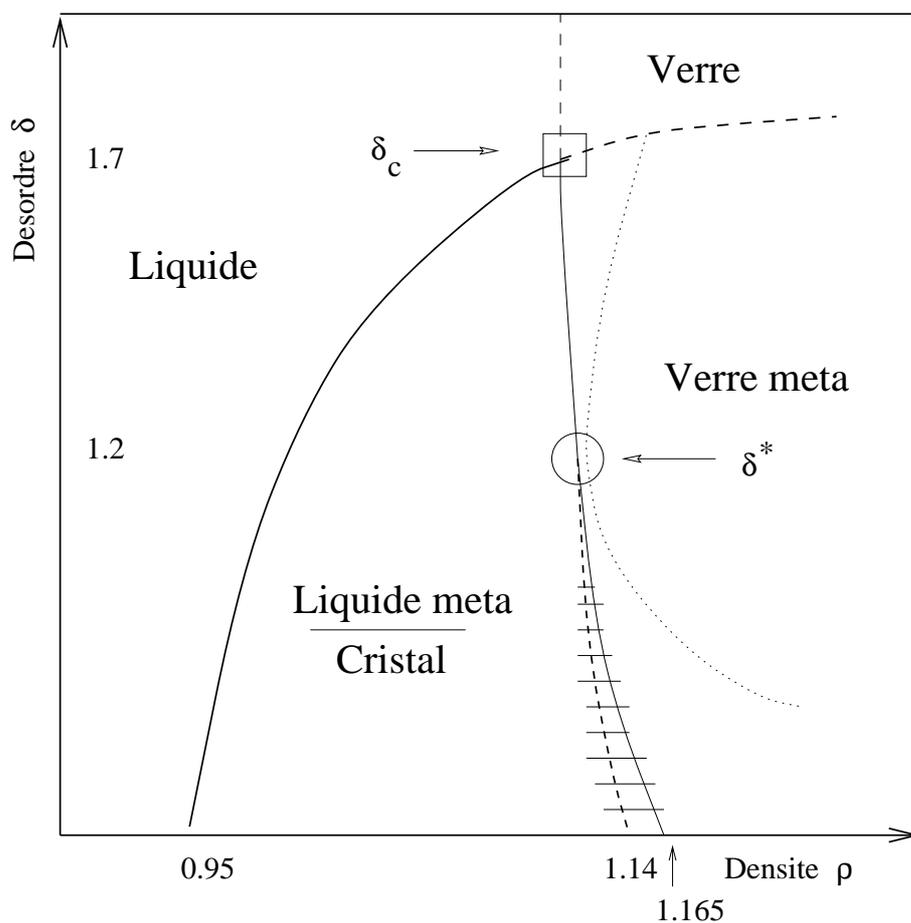


FIG. 7.17 – Diagramme de phase schématique. La ligne de droite est la transition liquide-verre, la ligne de gauche la transition liquide-cristal. Le rond marque le point  $\rho^*, \delta^*$  ou la transition change de régime. Le carré entoure le point supposé ou la transition liquide-cristal céderait le pas à une transition liquide-verre. La partie hachurée horizontalement est une zone où la viscosité devient très élevée. Voir aussi le texte, section 7.5.2.

La ligne de transition statique  $\rho_s(\delta)$ , c'est-à-dire de coexistence entre les solutions symétrique et non symétrique, devrait correspondre à la transition de verre idéal.

Ce formalisme est trompeur. L'interprétation la plus simple consistant à attribuer à chacune des solutions, symétrique et non symétrique, une «phase» est erronée. En effet, par analogie avec le modèle  $p$ -spin, qui sert de guide, la coexistence entre la solution symétrique et non symétrique, dans la zone hachurée ne signifie pas que le fluide est dans un mélange biphasé. Cela signifie plutôt que la mesure de Boltzmann est répartie sur un grand nombre d'états métastables.

Lorsque se produit la transition statique, la mesure de Boltzmann se concentre dans les quelques états les plus favorables. La solution symétrique perd alors toute signification physique.

L'identification entre la transition statique et la transition de verre idéal n'est dans ce travail qu'une conjecture vraisemblable. Des approches plus précises ont maintenant vu le jour [30].

La ligne de disparition de la solution anormale ne semble avoir aucune véritable interprétation physique. Cette ligne est néanmoins importante du point de vue du formalisme, car elle permet de faire le lien avec le diagramme de phase d'autres systèmes vitreux comme le système modèle. Ainsi la figure 7.16 ressemble-t-elle beaucoup à la figure 2.7, page 57, tournée d'un quart de tour vers la gauche. Cette ligne de disparition, (marquée en pointillé fins sur la figure 7.17) se prolongerait vers le haut de façon réentrante (à confirmer), alors que la transition deviendrait continue (zone marquée d'un rond).

La transition vitreuse changerait donc de nature au delà d'une valeur critique du désordre  $\delta^* \simeq 1.2$ . On peut penser qu'il s'agit d'un phénomène de désordre fort, ou encore d'ancrage fort<sup>4</sup>. Si on réintroduit le paramètre de température inverse  $\beta$ , on sera dans une situation de désordre fort si le paramètre de désordre effectif  $\beta\delta$  est grand devant la température  $\beta^{-1}$ . En d'autres termes, désordre fort signifie que le produit  $\beta^2 \cdot \delta$  devient plus grand que 1 ( $\delta$  a la dimension du carré d'une énergie). Or c'est bien pour une valeur de 1.2 que se produit le changement de régime. Une situation d'ancrage fort signifie que chaque particule est fortement, et individuellement, piégée dans un minimum local du potentiel. Cette situation n'a donc rien à voir avec la situation à faible désordre, dominée par les interactions entre particules.

Cet ancrage fort est, par contre, incompatible avec un quelconque ordre cristallin, et remettrait en cause la ligne de transition liquide-cristal tracée à gauche de la figure. Avoir un critère indépendant de la limite supérieure du domaine d'existence du «verre de Bragg», comme suggéré à la section 6.6.2, page 174, permettrait de savoir si l'hypothèse d'ancrage fort est à retenir pour comprendre la nature du point  $\rho^*, \delta^*$ .

Si ce changement de régime résulte d'une compétition entre le potentiel d'ancrage extrinsèque, et le désordre intrinsèque dû aux interactions entre particules, alors on s'attend à ce que la forme du corrélateur du désordre ait une grande importance. L'effet d'un potentiel avec des puits profonds et étroits est forcément différent d'un

---

4. Terminologie issue de la physique des vortex supraconducteurs.

potentiel ayant des creux bien plus larges que la distance inter-particule. Une étude plus systématique de l'effet de la longueur de corrélation  $\xi$  serait intéressante.

Enfin, l'une des suggestions les plus importantes de ce travail est la possibilité d'une ligne de transition continue liquide-verre à fort désordre, sans passer par une phase liquide métastable. C'est cette hypothèse qui motivait à l'origine ce travail. Ce point  $(\rho_c, \delta_c)$  devrait logiquement être un point triple liquide-verre-cristal (un carré sur la figure 7.17).

Il est naturel de supposer qu'en approchant ce point, la transition liquide-cristal devient de plus en plus faiblement du premier ordre, et que la chaleur latente, ainsi que la fraction de changement volumique s'annule en approchant  $(\rho_c, \delta_c)$ . Cette ligne de coexistence liquide-cristal est à considérer avec prudence, vu le manque de contrôle sur la validité de l'approche RY.

### 7.5.3 Conséquences pratiques

Ce travail a permis d'éclaircir le mécanisme d'apparition de la solution à symétrie brisée (figure 7.11).

Le conseil que l'on peut donner à celui qui recherche la transition vitreuse d'un système physique inconnu, sans aucune connaissance a priori du diagramme de phase, est de se placer d'emblée à fort désordre. Là, la transition est continue, et le critère de singularité de la hessienne de  $J$  permet de détecter la transition, uniquement à partir de la solution symétrique (cf *appendice B*).

En pratique la plus petite valeur propre de  $\delta^2\Phi_1/\delta^2g$  permet de trouver sans difficulté la ligne de transition continue à  $m = 1$ , ce qui est un bon début. A faible désordre en revanche, dans la région de coexistence, une méthode de potentiel de réplique adaptée à un désordre fini, permettrait de trouver à coup sur la ligne de transition dynamique. En effet, la méthode utilisée ici, nécessite de trouver la solution à symétrie brisée, ce qui n'est pas évident et se fait un peu à l'aveugle, puis de revenir en arrière jusqu'à disparition de cette solution.

## Annexe B

### Appendices de la 3<sup>ème</sup> partie

#### B.1 L'entropie comme fonctionnelle de la corrélation de paires $g(\mathbf{r})$

Ce développement a pour but de justifier la forme de l'énergie libre HNC. Supposons le potentiel extérieur  $\Phi(r)$  égal à zéro. Le hamiltonien des positions s'exprime à l'aide de la densité à deux points  $\hat{\rho}(r, r')$  :

$$H = \frac{1}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \hat{\rho}(\vec{r}, \vec{r}') v(\vec{r} - \vec{r}'). \quad (\text{B.1})$$

La fonction de partition canonique  $Z = \frac{\Lambda^{-3N}}{N!} \int \Pi d\vec{r}_i e^{-\beta\mathcal{H}}$ , permet d'obtenir la fonction de corrélation de paire, par différentiation ( $V$  désigne le volume de l'échantillon,  $F$  l'énergie libre) :

$$\begin{aligned} \frac{\delta \ln Z}{\delta v(r)} &= -\frac{\beta \rho^2}{2} g(r) \cdot V, \\ \frac{\delta(F/V)}{\delta v(r)} &= \frac{\rho^2 g(r)}{2}. \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

$v(r)$  et  $\rho^2 g(r)/2$  sont des variables conjuguées. La densité  $\rho$  étant supposée connue, la quantité :

$$\frac{F}{V} - \int d\vec{r} \frac{\rho^2 g(r)}{2} v(r) \quad (\text{B.3})$$

doit être une fonctionnelle de  $g(r)$ . Le second terme de B.3 n'est autre que l'énergie interne du système par unité de volume, et par conséquent, B.3 est égale à moins l'entropie divisée par le volume :

$$-\frac{TS[g(r)]}{V}. \quad (\text{B.4})$$

Considérer l'entropie comme une fonctionnelle de  $g(r)$  est plausible.

### B.1.1 Représentabilité de $g(r)$

Le potentiel de paire  $v(r)$  induit une corrélation de paires  $g(r)$ . Le problème inverse, déterminer  $\beta v(r)$  connaissant  $g(r)$ , est une question de mathématiques difficile.

A l'inverse, dans l'approximation HNC, la relation entre  $g(r)$  et  $\beta v(r)$  est explicite :

$$-\beta v(r) = \ln g(r) - h(r) + c(r). \quad (\text{B.5})$$

Il est probable que dans le cas réel, il existe des contraintes telles que toute fonction positive ne puisse être la corrélation de paire d'un potentiel  $\beta v(r)$ . Lorsque le potentiel est à courte portée, on doit avoir  $\lim_{r \rightarrow \infty} g(r) = 1$ . Lorsque  $g(r)$  est structurée, l'aire intégrée sous le premier pic doit être proche de 12, et les pics de hauteur décroissante... Il existe de plus des règles de somme que doit vérifier  $g(r)$ , comme la relation de compressibilité 6.13, ou de pression 6.11, qui sont autant de contraintes.

Pour considérer l'entropie comme une fonction de  $g(r)$ , il est nécessaire de se restreindre à une sous-classe de fonctions «représentables» (c'est-à-dire qui soient la corrélation de paire d'un potentiel  $\beta v(r)$  a-priori inconnu).

Considérons l'entropie vraie  $S[g(r)]$ , et supposons que l'on puisse effectuer des opérations comme des différentiations fonctionnelles par rapport à  $g(r)$ , sans précaution particulière. A cause de la transformée de Legendre B.3, l'entropie doit obéir à l'équation :

$$\frac{2}{\rho^2} \frac{\delta(-TS/V)}{\delta g(r)} = -v(r). \quad (\text{B.6})$$

### B.1.2 L'énergie et l'entropie HNC

L'entropie HNC s'écrit :

$$\begin{aligned} 2\beta \frac{(-T\Sigma)}{V} &= \rho^2 \int d\vec{r} g(r) \cdot (\ln g(r) - 1) + 1 \\ &+ \int \frac{dk}{(2\pi)^3} \left\{ \rho \tilde{h} - \frac{\rho^2 \tilde{h}^2}{2} - \ln(1 + \rho \tilde{h}) \right\} \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

La minimisation par rapport à  $g(r)$  de cette expression mène (en utilisant l'équation HNC) à :

$$\begin{aligned} 2\beta \frac{\delta(-T\Sigma)/V}{\delta g(r)} &= \rho^2 [\ln g - h + c], \\ &= \rho^2 [-\beta w(r)]. \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

Nous distinguons volontairement  $w(r)$  potentiel de paire de l'approximation HNC, et  $v(r)$  potentiel de paire de la véritable fonction de partition. L'équation B.8 est bien similaire à B.6.

### B.1.3 Majoration de la différence entre énergie libre vraie et énergie libre HNC

On se donne  $v(r)$  potentiel de paire.  $v(r)$  engendre une corrélation  $g(r)$ .  $g(r)$  est solution de l'équation HNC pour  $w(r)$ , vérifiant l'équation B.5 :

$$-\beta w(r) = \ln g(r) - h(r) + c(r). \quad (\text{B.9})$$

Bien sûr,  $v(r) \neq w(r)$ .

Quel que soit  $v(r)$ , il existe une fonction de bridge telle que :

$$b(r, [v(r)]) - \beta v(r) = \ln g(r) - h(r) + c(r), \quad (\text{B.10})$$

d'où

$$b(r, [v(r)]) = \beta v(r) - \beta w(r). \quad (\text{B.11})$$

Étant donné que

$$\begin{aligned} -w(r) &= \frac{2}{\rho^2} \frac{\delta(-T\Sigma/V)}{\delta g(r)}, \\ -v(r) &= \frac{2}{\rho^2} \frac{\delta(-TS/V)}{\delta g(r)}, \end{aligned}$$

nous déduisons :

$$\beta^{-1} b(r, [v(r)]) = \frac{2}{\rho^2} \frac{\delta}{\delta g(r)} \left( \frac{-T\Sigma + TS}{V} \right). \quad (\text{B.12})$$

Il est donc possible d'intégrer la relation ci-dessus le long d'un chemin fonctionnel reliant le gaz parfait  $v(r) \equiv 0$ , au fluide  $v(r)$ .

$$\begin{aligned} v_\lambda(r) &= \lambda v(r), \quad \lambda \in [0, 1], \\ g_\lambda(r) &= \text{Corrélation associée à } v_\lambda(r). \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \left( \frac{-T\Sigma + TS}{V} \right) [g(r)] - \frac{TS_0}{V} &= \int_0^1 d\lambda \frac{d}{d\lambda} \left( \frac{-T\Sigma + TS}{V} \right) [g_\lambda] \\ &= \int_0^1 d\lambda \int d\vec{r} \frac{\delta(-T\Sigma + TS)/V}{\delta g_\lambda} \times \frac{dg_\lambda(r)}{d\lambda} \\ &= \frac{\rho^2}{2\beta} \int_0^1 d\lambda \int d\vec{r} b(r, [v_\lambda(r)]) \cdot \frac{dg_\lambda(r)}{d\lambda} \end{aligned} \quad (\text{B.13})$$

La différence entre l'entropie vraie et l'entropie HNC est donc directement reliée à l'importance de la fonction de bridge  $b(r, [v(r)])$  tout au long du chemin.  $-TS_0$  est l'entropie du gaz parfait :

$$\beta^{-1} \int d\vec{r} \rho \cdot [\ln(\rho\Lambda^3) - 1]. \quad (\text{B.14})$$

On parvient de même à une estimation de la différence entre l'énergie libre vraie et l'énergie HNC :

$$J - F = V \left\{ \frac{\rho^2}{2\beta} \int_0^1 d\lambda \int d\vec{r} b(r, [\lambda v(r)]) \cdot \frac{dg_\lambda}{d\lambda}(r) - \frac{\rho^2}{2\beta} \int d\vec{r} \frac{g(r)}{2} b(r, [v(r)]) \right\}. \quad (\text{B.15})$$

La dérivée  $dg_\lambda/d\lambda$  peut, en première approximation, être assimilée à :

$$\frac{dg_\lambda}{d\lambda} \simeq \frac{d}{d\lambda}(\lambda(g(r) - 1) + 1) \simeq g(r) - 1. \quad (\text{B.16})$$

Bien que de peu d'utilité pratique, cette expression a le mérite de montrer que l'énergie HNC n'est pas totalement sans rapport avec l'énergie libre vraie.

### B.1.4 En conclusion

Rien ne s'oppose à ce que l'entropie  $-TS$  soit considérée comme une fonctionnelle de  $g(r)$ , à condition de garder à l'esprit que  $g(r)$  doit en principe être choisie au sein d'un sous-espace de fonctions représentables.

En l'occurrence,  $g(r)$  et  $v(r)$  sont liées par l'équation :

$$\frac{2}{\rho^2} \frac{\delta(-TS)}{\delta g(r)} = -V \cdot v(r).$$

Utiliser l'énergie HNC utilisée dans la troisième partie de cette thèse, revient à postuler arbitrairement une forme fonctionnelle  $\Sigma[g(r)]$  en guise d'entropie.

Il est possible de majorer, formellement, la différence entre entropie HNC et entropie vraie, en faisant intervenir la fonction de bridge.

On peut envisager d'améliorer la méthode en postulant une meilleure fonctionnelle  $\Sigma'[g(r)]$ , par exemple en cherchant une expression approchée de la fonction de bridge  $b(r, [g(r)])$ .

## B.2 La hessienne de J

Cet appendice doit beaucoup à C.DASGUPTA.

Lorsque  $m < 1$ , il n'est plus suffisant de diagonaliser la hessienne de  $\Phi_1(r)$  pour déterminer le point de bifurcation (*cf équation 7.7*).

Développons au second ordre l'expression (7.6), autour de la solution symétrique  $g_2 = g_3$  :

$$\begin{aligned}
2\beta\Delta J &= \rho^2 \int d\vec{r} \left[ \left( \frac{1}{g_1} - 1 \right) \frac{[\Delta h_1]^2}{2} + (m-1) \cdot \left( \frac{1}{g_2} - 1 \right) \frac{[\Delta h_2]^2}{2} - m \cdot \left( \frac{1}{g_3} - 1 \right) \frac{[\Delta h_3]^2}{2} \right] (\vec{r}) \\
&+ \rho^2 \int \frac{d\vec{q}}{(2\pi)^3} \left[ \left( \frac{1}{A^2} - \frac{2\rho\tilde{h}_3}{A^3} \right) \frac{[\Delta\tilde{h}_1]^2}{2} + (m-1) \cdot \left( \frac{1}{A^2} - (m-1) \cdot \frac{2\rho\tilde{h}_3}{A^3} \right) \frac{[\Delta\tilde{h}_2]^2}{2} \right. \\
&- m \cdot \left( \frac{1}{A^2} - (-m) \cdot \frac{2\rho\tilde{h}_3}{A^3} \right) \frac{[\Delta\tilde{h}_3]^2}{2} - (-m) \frac{2\rho\tilde{h}_3}{A^3} \Delta\tilde{h}_1 \cdot \Delta\tilde{h}_3 \\
&\left. - (-m) \cdot (m-1) \cdot \frac{2\rho\tilde{h}_3}{A^3} \Delta\tilde{h}_2 \cdot \Delta\tilde{h}_3 - (m-1) \cdot \frac{2\rho\tilde{h}_3}{A^3} \Delta\tilde{h}_1 \cdot \Delta\tilde{h}_2 \right] (\vec{q}); \\
A(\vec{q}) &= 1 + \rho \cdot (\tilde{h}_1 - \tilde{h}_3)(\vec{q}). \tag{B.17}
\end{aligned}$$

Les variations  $\Delta h_i(\vec{r})$  possèdent la symétrie sphérique, et leur transformée de Fourier  $\Delta\tilde{h}_i(\vec{q})$  est donc réelle.

L'expression obtenue incite à définir les nouvelles fonctions  $H_1, H_2, H_3$ , dérivées de  $h_1, h_2, h_3$ , lorsque  $0 < m < 1$  :

$$\begin{aligned}
\Delta H_1 &= \Delta h_1 \\
\Delta H_2 &= \sqrt{1-m} \Delta h_2 \\
\Delta H_3 &= \sqrt{m} \Delta h_3
\end{aligned}$$

L'expression B.17 devient :

$$\begin{aligned}
2\beta\Delta J &= \rho^2 \int d\vec{r} \left[ \left( \frac{1}{g_1} - 1 \right) \times \frac{[\Delta H_1]^2}{2} - \left( \frac{1}{g_3} - 1 \right) \times \frac{[\Delta H_2]^2 + [\Delta H_3]^2}{2} \right] \\
&+ \rho^2 \int \frac{d\vec{q}}{(2\pi)^3} \left[ \frac{1}{A^2} \times \left( \frac{[\Delta\tilde{H}_1]^2 - [\Delta\tilde{H}_2]^2 - [\Delta\tilde{H}_3]^2}{2} \right) \right. \\
&- \frac{2\rho\tilde{h}_3}{A^3} \times \left( \frac{[\Delta\tilde{H}_1]^2 + (1-m)[\Delta\tilde{H}_2]^2 + m[\Delta\tilde{H}_3]^2}{2} \right) \\
&\left. + \frac{2\rho\tilde{h}_3}{A^3} \times \left( \sqrt{1-m} \Delta\tilde{H}_1 \cdot \Delta\tilde{H}_2 + \sqrt{m} \Delta\tilde{H}_1 \cdot \Delta\tilde{H}_3 - \sqrt{m} \sqrt{1-m} \Delta\tilde{H}_2 \cdot \Delta\tilde{H}_3 \right) \right].
\end{aligned}$$

Le cas particulier  $m = 1$  est immédiat. La variable  $H_2$  se découple des autres, et la forme quadratique, restreinte à la variable  $H_2$ , devient singulière.

Dans le cas plus général,  $m < 1$ , on va chercher une combinaison linéaire de  $\Delta\tilde{H}_1, \Delta\tilde{H}_2, \Delta\tilde{H}_3$  telle que  $\Delta J$  se réécrite :

$$2\beta\Delta J = C \cdot (\Delta\tilde{H}_2 + \alpha_1\Delta\tilde{H}_1 + \alpha_3\Delta H_3)^2 + f(\Delta\tilde{H}_1, \Delta\tilde{H}_3) \quad (\text{B.18})$$

C'est une réduction "de Gauss" de la forme quadratique (ou plus précisément de la partie qui dépend de  $\vec{q}$ ). Le phénomène remarquable qui apparaît est que :

- 1./  $\alpha_1 = 0$ ,
- 2./  $C$  ne dépend pas de  $m$ .

Pour montrer cela, cherchons une combinaison de  $\Delta K_2, \Delta K_3$  sous la forme d'une rotation. Tous calculs faits :

$$\begin{aligned} \Delta\tilde{H}_2 &= \sqrt{m} \Delta\tilde{K}_2 + \sqrt{1-m} \Delta\tilde{K}_3 \\ \Delta\tilde{H}_3 &= \sqrt{m} \Delta\tilde{K}_3 - \sqrt{1-m} \Delta\tilde{K}_2 \end{aligned} \quad (\text{B.19})$$

Cette transformation laisse invariante la norme  $[\Delta\tilde{K}_2]^2 + [\Delta\tilde{K}_3]^2 = [\Delta\tilde{H}_2]^2 + [\Delta\tilde{H}_3]^2$ . Après simplification, la variation  $2\beta\Delta J$  se réexprime sous sa forme définitive.

$$\begin{aligned} 2\beta\Delta J &= \rho^2 \int d\vec{r} \left[ \left( \frac{1}{g_1} - 1 \right) \frac{[\Delta H_1]^2}{2} - \left( \frac{1}{g_3} - 1 \right) \frac{[\Delta K_2]^2 + [\Delta K_3]^2}{2} \right] \\ &+ \rho^2 \int \frac{d\vec{q}}{(2\pi)^3} \left[ \left( \frac{1}{A^2} - \frac{2\rho\tilde{h}_3}{A^3} \right) \frac{[\Delta\tilde{H}_1]^2}{2} - \frac{1}{A^2} \frac{[\Delta\tilde{K}_2]^2}{2} - \left( \frac{1}{A^2} + \frac{2\rho\tilde{h}_3}{A^3} \right) \frac{[\Delta\tilde{K}_3]^2}{2} \right. \\ &\left. + \frac{2\rho\tilde{h}_3}{A^3} \Delta\tilde{H}_1 \cdot \Delta\tilde{K}_3 \right]. \end{aligned} \quad (\text{B.20})$$

$$(\text{B.21})$$

La partie singulière au voisinage de  $m = 1$  est :

$$\rho^2 \int d\vec{r} \left( \frac{1}{g_3} - 1 \right) \frac{[\Delta K_2]^2}{2} + \rho^2 \int \frac{d\vec{q}}{(2\pi)^3} \frac{1}{A^2} \frac{[\Delta\tilde{K}_2]^2}{2} \quad (\text{B.22})$$

Cette expression ne dépend pas de  $m$ . Il existe au moins un intervalle fini  $[m_c, 1]$ , pour lequel l'expression (B.22) contrôle la position de la ligne de transition continue à fort désordre, qui en retour devient indépendante de  $m$  (CQFD).

Cette invariance provient de ce que la fonctionnelle complète  $J$ , est elle-même indépendante de  $m$  lorsque  $g_2 = g_3$ . Cette invariance reste vraie au second ordre du développement en  $\Delta g_i$ .

# Bibliographie

- [1] T.V Ramakrishnan and M Yussouf. First principles order parameter theory of freezing. *Phys.Rev.B*, 19(5), 1979.
- [2] D Oxtoby. Crystallisation of liquids: a density functional approach. In J.P Hansen, D Levesque, and J Zinn-Justin, editors, *Liquids,freezing and glass transition.*, page 147. North Holland, 1989.
- [3] M Mézard and G Parisi. A tentative replica study of the glass transition. *Journal of Physics A*, 29:6515, 1996.
- [4] G Menon and C Dasgupta. Effect of pinning disorder on the correlations and freezing of the flux liquid in layered superconductors. *Phys.Rev.Letters*, 73(7):1023, 1994.
- [5] G Menon, C Dasgupta, H.R Krishnamurthy, T.V Ramakrishan, and S Sengupta. Density functional theory of flux lattice melting in high  $T_c$  superconductors. *Phys.Rev.B*, 54(22):16192, 1996.
- [6] J.P Hansen and I Mac Donald. *Theory of simple liquids*. Oxford Science Publications, 1986.
- [7] J.P Hansen and L Verlet. Phase transitions of the Lennard-Jones system. *Physical Review*, 184(1):151, 1969.
- [8] A Haymet and D Oxtoby. A molecular theory for the solid-liquid interface. *J.of Chemical Physics*, 74(4):2559, 1981.
- [9] F.J Rogers and D.A Young. New,thermodynamically consistent, integral equation for simple fluids. *Phys.Rev.A*, 30(2):999, 1984.
- [10] T Morita. Theory of classical fluids: Hypernetted-chain approximation.III. *Prog.Theor.Phys*, 23(5):829, 1960.
- [11] Morita and Hiroike. Titre a completer. *Prog.Theor.Phys.*, 25:537, 1961.
- [12] G Blatter, V.B Geshkenbein, M Feigel'man, A.I Larkin, and V.M Vinokur. Vortices in high temperature superconductors. *Review of Modern Physics*, 66(4):1125, 1994.

- [13] D Carpentier and P Le Doussal. Melting of two-dimensional solids on disordered substrates. *Phys.Rev.Letters*, 81(9):1881, 1998.
- [14] T Giamarchi and P Le Doussal. Elastic theory of flux lattices in the presence of weak disorder. *Phys.Rev.B*, 52(2):1242, 1995.
- [15] T Giamarchi and P Le Doussal. Phase diagrams of flux lattice with disorder. *Phys.Rev.B*, 55(10):6577, 1997.
- [16] M.G Ediger, C.A Angell, and S.R Nagel. Supercooled liquids and glasses. *J.of Physical Chemistry*, 100:13200, 1996.
- [17] W Götze. Structural glass transitions. In J.P Hansen, D Lesveque, and J Zinn-Justin, editors, *Liquids,freezing and glass transitions.*, Les Houches Summer School, page 289. North Holland, 1989.
- [18] H Stillinger. A topographic view of supercooled liquids and glass formation. *Science*, 267:1935, March 1995.
- [19] G Adam and J.H Gibbs. On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids. *J.of Chemical Physics*, 43(1):139, 1965.
- [20] C.A Angell. Formation of glasses from liquids and biopolymers. *Science*, 267:1924, March 1995.
- [21] M Cardenas, S Franz, and G Parisi. Glass transition and effective potential in the hypernetted chain approximation. *cond-mat/9712099*
- [22] J Kurchan, G Parisi, and M.A Virasoro. Barriers and metastable states as saddle points in the replica approach. *Journal de Physique I(France)*, 3(8):1819, 1993.
- [23] R Monasson. Structural glass transition and the entropy of the metastable states. *Phys.Rev.Letters*, 75(15):2847, 1995.
- [24] S Franz and G Parisi. Recipes for metastable states in spin glasses. *Journal de Physique I(France)*, 5(11):1401, 1995.
- [25] Y Singh, J.P Stoessel, and P.G Wolynes. Hard sphere glass and the density functional theory of aperiodic crystal. *Phys.Rev.Letters*, 54(10):1059, 1985.
- [26] C Dasgupta. Glass transition in the density functional theory of freezing. *Europhys.Letters*, 20(2):131, 1992.
- [27] T.R Kirkpatrick and P.G Wolynes. Connections between some kinetic and equilibrium theories of the glass transition. *Phys.Rev.A*, 35(7):3072, 1987.
- [28] D.J Thouless, P.W Anderson, and R.G Palmer. Solution of "Solvable model of a spin glass". *Philosophical Magazine*, 35(3):593, 1977.

- [29] T Kirkpatrick and D Thirumalai.  $p$ -spin interaction spin-glass models: Connections with the structural glass problem. *Phys.Rev.B*, 36:5388, 1987.
- [30] M Mézard and G Parisi. Thermodynamics of glasses : A first principle computation. *cond-mat/9807420*.
- [31] A Barrat, R Burioni, and M Mézard. Dynamics within metastable states in a mean-field spin glass. *Journal of Physics A*, 29:L81, 1996.
- [32] A Barrat. The  $p$ -spin spherical spin glass model *cond-mat/9701031*
- [33] H Rieger. The number of solutions of the Thouless-Anderson-Palmer equations for  $p$ -spins interaction spin glasses. *Phys.Rev.B*, 46(22):14655, 1992.
- [34] M Mézard, G Parisi, and M.A Virasoro. *Spin glass theory and beyond.*, volume 9. World Scientific, 1987.
- [35] A Barrat, F Franz, and G Parisi. Temperature evolution and bifurcations of metastable states in mean-field spin glasses, with connections with structural glasses. *Journal of Physics A*, 30:5593, 1997.
- [36] M Rintoul and S Torquato. Metastability and crystallisation in hard sphere systems. *Phys.Rev.Letters*, 77(20):4198, 1996.
- [37] Y Hiwatari. The liquid-glass transition; molecular dynamics study of the soft-core system. *J.of Physics C: Solid St. Physics*, 13:5899, 1980.
- [38] G Zerah. An efficient newton's method for the numerical solution of fluid integral equations. *J.Comput.Phys*, 61:280, 1985.
- [39] M.J Gillan. New method for solving the liquid structuree integral equations. *Molecular Physics*, 38(6):1781, 1979.
- [40] A Crisanti and H Sommers. The spherical  $p$ -spin interaction spin glass model : the statics. *Zeitschrift für physik B*, 87:341, 1992.

# Index

- fcc, Cubique Faces Centrées ..... 207  
HNC, HyperNetted Chain approxima-  
tion ..... 166  
LVC, Abbréviation de Liquide-Verre-  
Cristal ..... 156  
R.R, Abbréviation de Réseau Réciproque  
209  
RY, Abrégé de Ramakrishnan-Yousouf  
155  
 $a_0$ , distance moyenne entre particules  
159
- $b(r)$ , Fonction de bridge ..... 167
- $c(r)$ , Fonction de corrélation directe 164  
 $c_{ab}(r)$ , Fonction de corrélation directe  
répliquée ..... 169  
 $\tilde{c}(k)$ , transformée de Fourier de  $c(r)$   
164
- $\delta_B$ , Valeur critique du désordre au-delà  
de laquelle le verre de Bragg est  
détruit, et remplacé par un verre  
topologique. .... 171
- $\bar{F}[\rho(\vec{r})]$ , Énergie libre comme fonction-  
nelle de la densité ..... 162  
 $\bar{F}_{exc}$ , Énergie libre d'excès ..... 163  
 $F_{id}$ , Énergie libre de particules indé-  
pendantes ..... 162
- $g(\vec{r}, \vec{r}')$ , Fonction de corrélation de paires.  
Cas général. .... 159  
 $g(r)$ , Fonction de corrélation de paires.  
Fluide homogène ..... 159  
 $g_{ab}(r)$ , Fonction de corrélation de paire  
entre répliques  $a$  et  $b$  ..... 172
- $g_2(r)$ , Corrélation de paires, répliques  
du même groupe ..... 180  
 $g_1(r)$ , Corrélation de paires, particules  
de la même réplique ..... 180  
 $g_3(r)$ , Corrélation de paires, répliques  
de deux groupes distincts . 180
- $h(r)$ ,  $h(r) = g(r) - 1$  ..... 159  
 $h_{ab}(r)$ ,  $h_{ab} = g_{ab} - 1$  ..... 172  
 $\tilde{h}(k)$ , transformée de Fourier de  $h(r)$   
164
- $J$ , Énergie libre HNC ..... 167
- $k_B$ , Constante de Boltzmann .... 158  
 $k_m$ , Vecteur d'onde associé au premier  
pic du facteur de structure 160
- $m$ , Paramètre de la solution avec bri-  
sure de symétrie des répliques  
180
- $M, N$ , Nombre de particules ..... 158
- $P$ , Pression ..... 160
- $q$ , Recouvrement entre deux configura-  
tions ..... 185
- $\vec{r}_i$ , Coordonnée de la particule  $i$  . 156  
 $\vec{r}_i^{(a)}$ , Position de la particule  $i$  de la ré-  
plique  $a$ . .... 168
- $S(\beta, \rho, [g(r)])$ , Entropie grand-canonique  
168  
 $S(k)$ , Facteur de structure statique 160
- $T$ , Température ..... 158

- $T_d$ , Verre réel : Température où la viscosité augmente. Verre champ moyen : Température où les temps de relaxation divergent ..... 173  
 $T_g$ , Verre réel : Température pour laquelle il semble se produire une transition thermodynamique. Verre champ moyen : Température où la phase vitreuse (RSB) est thermodynamiquement favorable . 173  
 $T_m$ , Température de coexistence liquide-cristal ..... 172  
 $T_0$ , Température de divergence de la viscosité, en supposant que la température suit un comportement de Vogel Tamman Fulcher. 173  
 $\hat{U}_{ext}$ , Énergie externe ..... 156  
 $\hat{U}_{int}$ , Énergie d'interaction ..... 156  
 $U_{int}$ , Énergie interne ..... 160  
 $V$ , Volume ..... 158  
 $v^{(1)}(\vec{r})$ , Potentiel d'interaction ... 156  
 $v^{(2)}(r)$ , Potentiel d'interaction inter-réplique 169  
 $V(q)$ , Potentiel de réplique ..... 185  
 $w$ , Volume de la maille élémentaire du cristal fcc ..... 207  
 $\mathcal{H}_p$ , hamiltonien des positions ... 156  
 $\mathcal{V}$ , Corrélateur du désordre extérieur gaussien ..... 168  
 $\beta$ , Inverse de la température .... 158  
 $\delta$ , Amplitude du désordre et du couplage inter-réplique ..... 168  
 $\delta_{disp}$ , Ligne de disparition de la solution anormale à faible désordre 200  
 $\delta$ , Amplitude du désordre et du couplage inter-réplique ..... 169  
 $\delta_c$ , Désordre où les lignes liq-verre et liq-cristal se croise(raie)nt 156  
 $\Lambda$ , Longueur de de Broglie ..... 158  
 $\mu$ , Potentiel chimique ..... 158  
 $\Xi$ , Grande fonction de partition . 158  
 $\xi$ , Longueur de corrélation du désordre 189  
 $\Phi(\vec{r})$ , Potentiel extérieur ..... 156  
 $\Phi_d(\vec{r})$ , Potentiel extérieur désordonné 168  
 $\rho$ , Valeur moyenne de la densité (uniforme) ..... 158  
 $\rho(\vec{r})$ , Valeur moyenne de la densité 158  
 $\rho_c(\vec{r})$ , Densité du cristal ..... 165  
 $\hat{\rho}(\vec{r})$ , Opérateur densité ..... 158  
 $\rho_d$ , Densité de transition dynamique 181  
 $\rho_l$ , Densité de la phase liquide ... 165  
 $\rho_s$ , Densité de transition statique 181  
 $\Sigma(\beta, \rho, [g(r)])$ , Entropie HNC .... 167  
 $\sigma_D$ , Surface de la sphère  $S^D$  ..... 160  
 $\chi_T$ , Compressibilité ..... 161  
 $\Omega$ , Grand potentiel ..... 161  
 $\Omega_c$ , Grand potentiel du cristal ... 165  
 $\Omega_l$ , Grand potentiel du liquide ... 165



## Conclusion



## Conclusion générale

Cette thèse présente les résultats obtenus sur trois sujets de recherche distincts, ayant chacun trait à la physique des systèmes vitreux, aussi bien du point de vue dynamique que thermodynamique.

La première partie occupe la plus grande place de ce manuscrit. C'est sur elle qu'a porté le plus gros de l'effort de recherche. Elle concerne la dynamique de Langevin d'une particule en présence de désordre, traitée par une approximation de champ moyen dynamique.

Ce domaine a été l'objet d'intenses recherches durant les années qui ont précédé le début de ma thèse, et ma contribution a permis de relier entre elles, dans un cas particulier, des solutions qui semblaient a-priori fort différentes, à savoir la solution de vieillissement et la solution stationnaire à vitesse finie. Grâce à une intégration numérique des équations de champ moyen dynamique, nous avons pu aller plus loin dans la compréhension du vieillissement, à température tendant vers zéro, qu'il n'avait été possible jusqu'alors. Des développements théoriques ont permis de comprendre la signification des temps de relaxation du système, et de prédire la caractéristique vitesse-force. Pour la première fois, à notre connaissance, nous disposons d'un exemple assez bien compris d'une expérience de friction où le temps caractéristique «inverse de la vitesse»  $\xi/v$  ne joue aucun rôle explicite, mais où se manifestent par contre des temps intermédiaires n'ayant aucune justification dimensionnelle évidente.

A l'aide de résultats déjà existants à vitesse finie, il nous a été possible de tracer l'allure de la caractéristique force-vitesse au voisinage de la transition vitreuse, et d'observer ainsi la disparition du régime de réponse linéaire. Quoi qu'il en soit, nous concluons que cette dynamique de champ moyen ne saurait engendrer de temps caractéristiques  $\tau$  qui dépendent autrement du paramètre de forçage (force exercée  $F$  ou vitesse de déplacement  $v$ ) que comme une loi de puissance  $\tau \sim F^\alpha \sim v^\beta$ .

Dans la seconde partie, nous reprenons l'étude d'un système où des effets de vieillissement sont en compétition avec une régularisation imposée par un forçage extérieur. Un modèle généralisant une situation de diffusion anormale, due à des temps de piégeage largement distribués, au cas d'une expérience de friction avec ressort, est proposé. Nous observons que le comportement habituel caractérisé par un déplacement sous-linéaire dans le temps ( $\langle x(t) \rangle \sim t^\alpha$ ), et non automoyennant, a une contrepartie dans ce nouveau modèle. La force de friction paraît tendre vers une valeur de seuil lorsque la vitesse tend vers zéro, tandis que la distribution des allongements du ressort reste large.

Ce même modèle permet aussi de souligner la possible influence d'un ancrage dépendant du temps, dans l'augmentation des fluctuations de la position de la particule.

La dernière partie enfin, constitue un premier pas vers la détermination du diagramme de phase d'un fluide de particules classiques en présence de désordre, avec comme seule information connue, la valeur du potentiel d'interaction entre particules.

Dans cette étude ont été abordées à la fois la transition de fusion par un calcul de fonctionnelle densité, et la transition de verre structural, exploitant une analogie avec les verres de spin. Ces calculs n'ont toutefois été effectués en pratique, que dans le cas du fluide de sphères dures.

Il nous a été possible d'estimer le lieu de la ligne de coexistence liquide-cristal, bien que l'incertitude quant à sa position précise soit importante. La nature de la transition liquide-verre, très complexe, a été explorée en détail, montrant un changement de comportement majeur au delà d'une première valeur critique du désordre  $\delta^*$ . Le point  $(\rho^*, \delta^*)$  du plan densité-désordre est le point de concours de quatre lignes de transition. Trois d'entre elles ont une contrepartie dans l'approche du potentiel de réplique appliquée au modèle  $p$ -spin. Les lignes de coexistence liquide-solide, et de transition liquide métastable-verre semblent se croiser transversalement, indiquant la possibilité d'une transition continue liquide stable-verre, au delà d'une valeur seconde critique du désordre  $\delta_c > \delta^*$ .

La transition de fusion reste néanmoins du premier ordre, jusqu'à croiser la ligne liquide-verre. La méthode de Ramakrishnan-Yussouf utilisée ici est donc trop grossière pour conclure quant à la manière dont cette transition peut changer de nature à fort désordre.

Nous avons enfin posé des jalons, en vue d'une possible généralisation aux systèmes de vortex très anisotropes.

## Contributions to the mean field dynamics of glassy systems and to the phase diagram of a classical fluid with disorder

**Summary:** This work deals with two features of the physics of disordered glassy systems. **1/** We study the time scales of systems with a slow relaxation, under the influence of an appropriate forcing mechanism. The Langevin dynamics of a particle in a random gaussian potential undergoes a glassy transition within the framework of the dynamical mean field theory (infinite dimensional). When an external force is imposed, the potential moves at finite velocity: the corresponding stationary regime shows a complex hierarchy of characteristic time scales, whereas at rest, the particle's response exhibits "aging".

We estimate first the shape of the velocity force relationship in the neighborhood of the glassy transition. Then we investigate the zero temperature relaxation on a geometrical point of view (again in mean field theory). Both stationary and aging regime are shown to share many of their properties. The characteristic time scales and the friction force behave like power laws of the velocity whose exponent are determined.

The diffusion of a particle driven by a spring on a one dimensional lattice of traps with time dependent depths is studied as another example of system where the spontaneous aging compete with an external forcing.

**2/** The phase diagram of a fluid of hard spheres in presence of an external random pinning potential is investigated with the help of ab-initio methods. Using the concept of glassy transition based on the HNC closure equation, we draw the transition lines between the metastable liquid and the glassy state. A classical density functional approach allows us to estimate the liquid crystal coexistence line. At strong disorder, a continuous "stable liquid to glass" phase transition is found.

**Keywords:** Statistical Physics, Dynamics of glassy systems, Disordered systems, Glassy transition, Density Functional theory, Dynamical mean field theory, Replica formalism, HNC equations

## Contributions à la dynamique de champ moyen des systèmes vitreux et au diagramme de phase d'un fluide classique en présence de désordre

### Résumé :

Cette thèse aborde deux aspects de la physique des systèmes désordonnés vitreux. **1/** Nous étudions les échelles de temps de systèmes à relaxation lente soumis à l'action d'un forçage approprié. La dynamique de Langevin d'une particule dans un potentiel aléatoire gaussien subit une transition vitreuse dans le cadre d'un champ moyen dynamique (dimension infinie). Soumise à une force constante la particule se meut à vitesse finie : le régime stationnaire associé est caractérisé par une hiérarchie complexe de temps caractéristiques. Au repos, la réponse de la particule est sujette à du «vieillissement».

Après avoir estimé l'allure des relations force-vitesse autour de la transition vitreuse, nous étudions la relaxation à température nulle d'un point de vue géométrique (toujours champ moyen). Les comportements stationnaire et de vieillissement s'unifient. Les temps caractéristiques et la force de friction s'expriment comme des puissances de la vitesse, dont les exposants sont déterminés.

La diffusion d'une particule tirée par un ressort sur un réseau 1D de pièges dont la profondeur dépend du temps est étudiée comme un second exemple de système où le vieillissement spontané rivalise avec un forçage extérieur.

**2/** Le diagramme de phase d'un système de sphères dures en présence d'un potentiel d'ancrage désordonné est abordé par des méthodes ab-initio. Exploitant le concept de transition vitreuse fondé sur l'équation de clôture HNC, nous traçons les lignes de transition entre liquide métastable et verre. Une approche classique de fonctionnelle densité permet d'estimer la ligne de coexistence liquide-cristal. A fort désordre une transition continue liquide stable-verre est mise en évidence.

**Mots clefs :** Physique statistique, Dynamique des systèmes vitreux, Systèmes désordonnés, Transition vitreuse, Fonctionnelle densité, Champ moyen dynamique, Méthode des répliques, Équations HNC.