



HAL
open science

Transition vitreuse et frustration géométrique

François Sausset

► **To cite this version:**

François Sausset. Transition vitreuse et frustration géométrique. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2008. Français. NNT : . tel-00358306

HAL Id: tel-00358306

<https://theses.hal.science/tel-00358306>

Submitted on 3 Feb 2009

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

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

THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PIERRE & MARIE CURIE

Spécialité

Ecole Doctorale de Physique de la Région Parisienne

présentée par

François Sausset

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Pierre & Marie Curie

Sujet :

Transition vitreuse
et
frustration géométrique

Soutenue le 5 décembre 2008, devant le jury composé de :

M.	Gilles Tarjus	Directeur de thèse
M.	Silvio Franz	Rapporteur
M.	Jean-François Sadoc	Rapporteur
M.	Giulio Biroli	Examineur
Mme	Leticia Cugliandolo	Examineur
M.	Olivier Dauchot	Examineur
M.	Pascal Viot	Invité

Je tiens tout d'abord à remercier l'ensemble des personnes ayant de près ou de loin et chacune à leur manière contribué à cette thèse, que ce soit à un niveau scientifique ou non.

Plus particulièrement, je remercie mon directeur de thèse Gilles Tarjus avec qui j'ai beaucoup appris tout au long de ces dernières années. Pascal Viot a également joué un rôle très important dans le déroulement de cette thèse par sa complémentarité avec mon directeur de thèse.

Cette thèse a été effectuée au Laboratoire de Physique Théorique de la Matière Condensée et je remercie l'ensemble des personnes y travaillant pour l'atmosphère agréable qui y règne. Je remercie en particulier Bernard Bernu et Olivier Bénichou pour leurs conseils avisés et Alexis Burdeau avec qui j'ai partagé mon bureau et sans qui chaque jour aurait été plus terne.

Je tiens également à remercier Silvio Franz et Jean-François Sadoc d'avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse, ainsi que l'ensemble du jury.

Finalement, je remercie Florence qui, depuis le début, m'a supporté et soutenu dans l'élaboration de ce travail de thèse.

Table des matières

I	La transition vitreuse	9
1	Phénoménologie de la transition vitreuse	13
1.1	Observables dynamiques	14
1.1.1	Ralentissement visqueux et fragilité	14
1.1.2	Relaxation non-exponentielle	15
1.1.3	Hétérogénéités dynamiques	17
1.1.4	Découplage des temps de relaxation	18
1.2	Observables thermodynamiques	18
1.2.1	Structure	18
1.2.2	Entropie et paradoxe de KAUZMANN	19
2	Les différentes approches théoriques	21
2.1	Théorie de couplage de modes	22
2.2	Modèles à contraintes cinétiques	23
2.3	Paysage d'énergie libre et entropie de configuration	25
2.4	Transition aléatoire de premier ordre (RFOT)	27
2.5	Frustration	29
2.5.1	Frustration géométrique	30
2.5.2	Théorie des domaines limités par la frustration	32
2.6	Questions ouvertes	33
II	Modèle et méthode	37
3	Introduction du modèle	41
3.1	Le choix du plan hyperbolique	41
3.1.1	Pourquoi deux dimensions ?	41
3.1.2	La fusion dans le plan Euclidien	43
3.1.3	Espaces courbes et frustration	49
3.2	Le liquide modèle	53
3.2.1	Description	54
3.2.2	Paramètres de contrôle	57
4	Conditions aux limites périodiques dans le plan hyperbolique	61
4.1	Retour sur le cas du plan Euclidien	62
4.2	Généralisation au plan hyperbolique	65
4.2.1	Pavages, espaces quotients et polygones fondamentaux	65

4.2.2	Polygone fondamental métrique et graphe associé	67
4.2.3	Appariements et marches fermées sur les graphes	69
4.3	Classification et construction	72
4.3.1	Eléments de classification	72
4.3.2	Méthode de construction	78
4.3.3	Choisir des conditions aux limites périodiques appropriées . . .	82
5	Mise en oeuvre des simulations	87
5.1	Algorithme de Dynamique Moléculaire dans le plan hyperbolique	87
5.1.1	Spécificités de la métrique	87
5.1.2	Voisinage d'une particule	91
5.1.3	Parallélisation et optimisation	93
5.2	Les différentes observables	95
5.2.1	Observables statiques	95
5.2.2	Observables dynamiques	100
III	Résultats	107
6	Cristallisation évitée, fragilité et transition vitreuse	111
6.1	Cristallisation évitée et formation d'un verre	111
6.1.1	Structure et thermodynamique	111
6.1.2	Dynamique	120
6.2	Fragilité	125
6.2.1	Influence de la frustration	126
6.2.2	Influence de la densité	129
6.3	Structure à basse température	130
7	Structure, défauts topologiques et dynamique	135
7.1	Défauts topologiques et hétérogénéités dynamiques	135
7.2	Longueurs caractéristiques	138
7.2.1	Corrélations structurales statiques	138
7.2.2	Corrélations spatiales dans la dynamique	142
7.3	Lien entre statique et dynamique	146
7.3.1	Relation entre longueurs caractéristiques	146
7.3.2	Relation entre longueur statique et ralentissement de la relaxation	147
8	Un scénario pour le ralentissement vitreux dans le plan hyperbolique	153
IV	Conclusion	159
V	Annexes	165
A	Géométrie hyperbolique	167

B	Isométries, groupes Fuchsien et énumération de leurs sous-groupes normaux	171
C	Transformée de Fourier dans le plan hyperbolique	175
D	Equation d'état et équations intégrales dans le plan hyperbolique	179
E	Modèles à contraintes cinétiques dans le plan hyperbolique	185

Première partie

La transition vitreuse

The deepest and most interesting unsolved problem in solid state theory is probably the theory of the nature of glass and the glass transition. This could be the next breakthrough in the coming decade. The solution of the problem of spin glass in the late 1970's had broad implications in unexpected fields like neural networks, computer algorithms, evolution and computational complexity. The solution of the more important and puzzling glass problem may also have a substantial intellectual spin-off. Whether or not it will help make better glass is questionable.

P. W. ANDERSON, *Science*, **267**, p. 1615 (1995)

Chapitre 1

Phénoménologie de la transition vitreuse

Dans la vie courante, le terme *verre* désigne le matériau transparent, majoritairement composé de silice, utilisé pour confectionner des vitres, des dispositifs optiques, etc. Cependant, pour un physicien, ce terme possède un sens bien plus large. En effet, on peut obtenir un *verre* à partir de nombreux liquides moléculaires ou polymériques. Il suffit pour cela de les refroidir de manière adéquate : il faut, en général, leur faire subir une trempe plus ou moins rapide (plus un liquide cristallisera facilement, plus il sera difficile à vitrifier et inversement). La cristallisation, qui d'un point de vue thermodynamique est inéluctable, peut ainsi être évitée, tout du moins de manière temporaire. On obtient alors un liquide surfondu métastable. Si l'on diminue encore la température, la viscosité du liquide augmente rapidement jusqu'à ce que le liquide ne coule plus du tout (tout du moins sur la durée de l'expérience). Plus généralement, ce sont tous les temps principaux de relaxation, caractéristiques du liquide, qui croissent jusqu'à dépasser le temps de l'expérience. Le liquide est alors hors d'équilibre : il apparaît figé, toute réorganisation structurale étant interdite aux échelles de temps considérées. Le liquide est alors amorphe, c'est-à-dire sans ordre à longue portée comme dans un cristal : on l'appelle un *verre*.

Ce scénario, typique de la transition vitreuse, montre l'importance des effets dynamiques, c'est-à-dire du ralentissement des mouvements moléculaires aussi appelé ralentissement visqueux. Ainsi, le terme de *transition* est ici utilisé de manière abusive car il ne s'agit pas d'une *transition de phase* au sens thermodynamique, mais d'un phénomène dominé par des effets purement dynamiques où le système devient hors d'équilibre à basse température. Ses propriétés dépendent alors de son « histoire » (mode de préparation et traitement thermique) qui se manifeste par des effets de recuit, de vieillissement^{†1},...

L'étude de la transition vitreuse s'attache finalement plus à la manière dont on obtient le verre à partir du liquide qu'à la phase vitreuse en elle-même. C'est pourquoi tous les résultats expérimentaux présentés par la suite se rapporteront aux liquides surfondus.

^{†1}Le terme de vieillissement traduit le fait que les propriétés du système (statiques et/ou dynamiques) évoluent avec le temps.

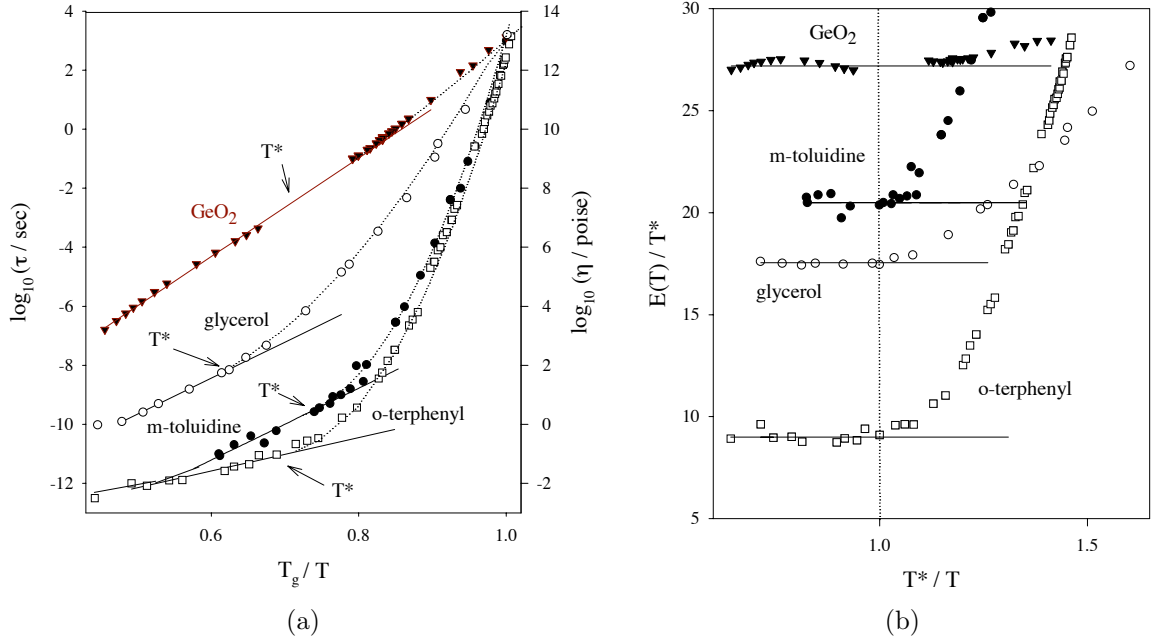


FIGURE 1.1 – (a) Diagramme d'ARRHENIUS du temps de relaxation pour différents types de liquides surfondus. (b) Mêmes données représentées en terme d'énergie d'activation qui varie alors avec la température.

1.1 Observables dynamiques

1.1.1 Ralentissement visqueux et fragilité

Dans un liquide simple, c'est-à-dire à pression atmosphérique et entre les points de fusion et d'ébullition, le temps caractéristique de relaxation vers l'équilibre τ est de l'ordre de la picoseconde ($10^{-12}s$). A la transition vitreuse, pour une température T_g définie arbitrairement comme la température à laquelle τ devient de l'ordre de la durée de l'expérience (typiquement 10^3s), τ a augmenté d'environ 15 ordres de grandeurs alors que la température a peu diminué (typiquement d'un facteur 2).

Afin de caractériser les verres, on représente l'évolution de τ ou de la viscosité η ^{‡2} en fonction de la température par l'intermédiaire d'un diagramme dit d'ARRHENIUS : on y trace le logarithme de τ (ou de η) en fonction de T_g/T (voir figure 1.1a). Cette représentation permet de distinguer deux types de comportements : l'un linéaire et l'autre concave avec une forte courbure en dessous d'une certaine température T^* . Le premier comportement, dit de type ARRHENIUS, correspond à des liquides comportant des liaisons intermoléculaires fortes, tels SiO_2 ou GeO_2 ; le verre est alors dit « fort ». Le second, dit super-ARRHENIUS, correspond à des liquides « fragiles » tels que les liquides moléculaires, les polymères fondus et de nombreux liquides à liaison hydrogène.

Dans le cas d'une dépendance en température de type ARRHENIUS, nous avons :

$$\tau_\alpha = \tau_\infty e^{\frac{E}{k_B T}} \quad (1.1)$$

^{‡2}Il s'avère que ces deux grandeurs présentent le même comportement lorsque la température diminue.

où E représente une énergie d'activation indépendante de la température. Ce type de processus, dit thermiquement activé, correspond aux situations où le système passe d'un minimum d'énergie à un autre en passant par un état de haute énergie qui définit alors une unique barrière énergétique appelée énergie d'activation. Les fluctuations thermiques induisant des fluctuations d'énergies de l'ordre de $k_B T$, la probabilité que le système passe d'un minimum d'énergie à un autre via la barrière énergétique est alors de l'ordre de $e^{-\frac{E}{k_B T}}$ (poids de BOLTZMANN de l'état de transition). Le temps nécessaire (temps d'attente) pour effectuer une telle transition sera alors inversement proportionnel à cette probabilité, ce qui permet de retrouver l'expression (1.1).

Pour le cas super-ARRHENIUS, on peut étendre ce concept d'énergie d'activation, mais celle-ci dépend alors de la température :

$$\tau_\alpha = \tau_\infty e^{\frac{E(T)}{k_B T}} \quad (1.2)$$

et augmente fortement à l'approche de T_g pour atteindre des valeurs proches de $30k_B T$ (voir figure 1.1b). De telles valeurs d'énergie effective d'activation correspondent soit à des processus de relaxation élémentaires nécessitant la rupture et/ou déformation de liaisons covalentes, soit à des processus collectifs faisant intervenir de nombreuses particules à la fois. Comme on peut le voir dans la figure 1.1b, pour les liquides « fragiles », l'énergie effective d'activation dans la phase liquide est deux à trois fois inférieure à celle mesurée à T_g , ce qui pourrait provenir de l'existence d'un phénomène coopératif. C'est d'ailleurs cette coopérativité qui pourrait expliquer la relative universalité de la transition vitreuse, le détail du système s'effaçant devant l'aspect collectif. L'intérêt de l'étude de la transition réside alors dans la compréhension de l'origine de cette coopérativité.

Les données expérimentales présentées dans la figure 1.1a peuvent être décrites de différentes manières (voir chapitre suivant), mais, le plus souvent, elles sont ajustées sur la loi empirique de VOGEL-FULCHER-TAMMANN :

$$\tau_\alpha = \tau_0 e^{D \frac{T}{T-T_0}}, \quad (1.3)$$

où τ_0 , D et $T_0 < T$ sont des paramètres ajustables. Cette forme présuppose l'existence d'une divergence du temps de relaxation pour $T = T_0$, ce qui traduirait l'existence d'une transition de phase vers un verre idéal, c'est-à-dire un solide, à l'équilibre, mais dont l'ordre ne serait pas cristallin. L'existence d'une telle phase est un sujet de controverse et comme nous allons le voir dans le chapitre suivant certaines théories prédisent une telle transition tandis que d'autres non. Cependant, il n'existe pour l'instant aucun moyen expérimental permettant de trancher cette question.

Bien qu'étant la principale manifestation de la transition vitreuse, le ralentissement visqueux n'est pas sa seule signature dynamique. La relaxation des liquides surfondus^{‡3} diffère fortement de celle des liquides ordinaires.

1.1.2 Relaxation non-exponentielle

Habituellement, c'est-à-dire pour les liquides ordinaires en dehors d'une transition de phase, en réponse à une faible perturbation, le système relaxe de manière plus ou moins

^{‡3}Le terme « surfondu » est employé ici et dans la suite comme qualificatif commode pour caractériser un régime de température où le liquide devient visqueux. Il n'y a aucune implication quant au rôle joué par la température de fusion dans l'explication du ralentissement visqueux.

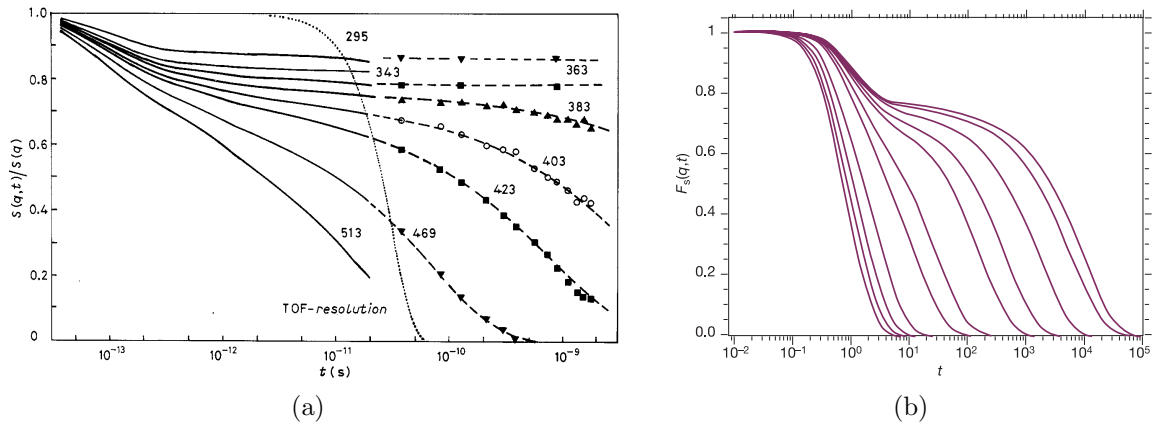


FIGURE 1.2 – Exemples de relaxation non-exponentielle dans un système expérimental (a) et dans une simulation numérique (b). (a) Evolution temporelle du facteur de structure dynamique obtenue par deux techniques différentes de diffusion de neutrons (indiquées soit par des lignes pleines, soit par des symboles) pour le liquide ionique $Ca_{0,4}K_{0,6}(NO_3)_{1,4}$ [1]. (b) Evolution temporelle de la fonction de diffusion intermédiaire incohérente $F_s(q,t)$ pour différentes températures (températures décroissantes de gauche à droite) dans un mélange binaire de particules de LENNARD-JONES [2] dans le régime surfondu. Cette fonction reflète la corrélation entre les positions d'une particule à deux temps séparés d'une durée égale à t . Dans ces deux systèmes, on remarque aux plus basses températures l'apparition d'une relaxation en deux temps séparés par un plateau où le système relaxe peu. Cependant, cette relaxation en deux temps est plus marquée dans le cas du mélange binaire de particules de LENNARD-JONES.

exponentielle dans le temps. Si l'on abaisse la température afin de rentrer dans le régime de liquide surfondu, la relaxation cesse d'être exponentielle.

En effet, comme on peut le voir dans la figure 1.2, dans le régime surfondu, le système relaxe en deux temps :

- aux temps courts, le système relaxe partiellement et de manière assez proche à celle du liquide à haute température. Cette première phase de relaxation est parfois appelée microscopique ou β (la terminologie est quelque peu fluctuante).
- Aux temps intermédiaires (parfois également appelé régime β), le système ne relaxe presque plus, ce qui forme un « plateau » dans la fonction de corrélation dont l'extension temporelle peut croître sur plusieurs décades lorsque la température diminue. Ce plateau reflète le fait qu'au moins une partie du système relaxe peu aux temps intermédiaires, ce qui correspond spatialement à un confinement des particules par leurs voisins. Cet effet souvent nommé « effet de cage » est visible sur les trajectoires des particules qui ont tendance, dans le régime surfondu, à vibrer autour d'une position d'équilibre puis à brusquement se déplacer sur des distances de l'ordre de leur diamètre. La fin du plateau correspond au moment où assez de particules commencent à se déplacer sur des distances de l'ordre de leur diamètre afin de pouvoir prendre part à des mouvements de relaxation plus globaux.

- Aux temps longs, une seconde relaxation nommée α intervient et permet au système de totalement relaxer. Cette phase correspond à une exploration de l'espace des configurations et nécessite des réarrangements globaux pouvant regrouper de nombreuses particules. Pour les liquides fragiles, c'est principalement ici que la coopérativité peut intervenir.

Aux temps longs, correspondant à la relaxation α , la fonction de diffusion intermédiaire incohérente $F_s(k,t)$ décroît généralement comme une « exponentielle étirée » ou fonction de KOHLRAUSCH-WILLIAMS-WATTS :

$$F_s(k,t) \sim e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta} \quad (1.4)$$

avec β le paramètre d'étirement, tel que $0 < \beta \leq 1$. En général, β diminue (donc l'étirement augmente) lorsque la température baisse. L'étirement de l'exponentielle peut s'interpréter de deux manières différentes : soit de nature homogène, c'est-à-dire que la relaxation est identique et « étirée » en tout point du liquide, soit de nature hétérogène. Dans ce dernier cas, l'étirement de la relaxation proviendrait de la superposition de relaxations exponentielles possédant des temps caractéristiques variant selon les régions du liquide [3, 4]. En d'autres termes, il n'y aurait plus un temps de relaxation unique et commun à l'ensemble du liquide, mais un spectre de temps de relaxation issus de différentes régions du fluide. Certaines simulations et expériences récentes [5] viennent conforter cette dernière hypothèse par la mise en évidence d'hétérogénéités responsables (au moins en partie) de cet étirement de la relaxation.

Expérimentalement, il est souvent plus aisé d'étudier la réponse (linéaire) du liquide dans le domaine des fréquences. Ainsi, la spectroscopie diélectrique permet d'accéder au spectre de la partie imaginaire de la susceptibilité diélectrique qui, dans les liquides surfondus est notamment caractérisée par un pic pour $\omega_\alpha \propto 1/\tau_\alpha$. La largeur de ce pic est alors plus importante que celle donnée par un pic de DEBYE (caractéristique d'une relaxation exponentielle simple) et cette écart augmente lorsque la température du liquide diminue et se rapproche de T_g . Ainsi, l'analogue en fréquence de l'étirement temporel de la relaxation correspond à un élargissement du pic associé à la relaxation α .

1.1.3 Hétérogénéités dynamiques

De nombreuses observations suggèrent l'existence d'une hétérogénéité spatiale et temporelle de la dynamique des liquides surfondus. Cependant, l'origine, la nature, la taille et l'évolution avec la température des hétérogénéités sont encore mal comprises. Des méthodes récentes permettent d'étudier l'évolution de leur extension avec la température : des fonctions de corrélations spatio-temporelles à quatre points permettent (au moins dans les simulations numériques) d'accéder à la taille typique des hétérogénéités, ainsi qu'à l'évolution de celle-ci avec la température [6, 7, 8, 9, 10, 11, 12].

Dans les liquides moléculaires réels, il n'est pas possible (à ce jour) de mesurer de telles fonctions à quatre points ; cependant on peut tout de même accéder à des bornes inférieures de la susceptibilité à quatre points renseignant sur l'extension minimale des hétérogénéités [11, 12]. D'autres méthodes sont actuellement en développement afin de pouvoir accéder à une susceptibilité non-linéaire qui permettrait de caractériser l'échelle spatiale des hétérogénéités dynamiques [13].

Dans les liquides surfondus, la taille typique des hétérogénéités serait de l'ordre de quelques nanomètres (typiquement 5 à 10 diamètres moléculaires) à T_g [5, 14].

Cette hétérogénéité de la dynamique se manifeste également de manière indirecte par le découplage de certains temps de relaxation du système dans le régime surfondu.

1.1.4 Découplage des temps de relaxation

Dans le régime surfondu (voir note 3), un découplage entre la viscosité et la diffusion est observé [5]. En effet, la relation de STOKES-EINSTEIN qui est bien vérifiée dans le liquide^{‡4}, $\frac{D\eta}{T} = \text{const.}$, avec D le coefficient de diffusion et η la viscosité, cesse de l'être dans le régime surfondu : le temps de relaxation associé à la viscosité croît alors plus vite que celui associé à la diffusion. L'écart entre ces deux temps caractéristiques peut aller jusqu'à deux ordres de grandeur à T_g . Ce découplage peut se comprendre à travers le caractère hétérogène de la dynamique du système : la viscosité varie comme le temps de relaxation α qui est mesuré localement, tandis que la diffusion fait appel à des déplacements sur des distances beaucoup plus importantes (mésoscopiques). Ainsi, si la taille caractéristique des hétérogénéités dynamiques se situe entre ces deux échelles, les processus de relaxation locaux sont décorrélés des processus de relaxation à plus grande échelle.

On observe également un découplage entre les temps de relaxation α et β évoqués précédemment. Dans les liquides fragiles le temps de relaxation α varie de manière super-ARRHENIUS lorsque la température diminue, tandis que le temps de relaxation β varie de manière ARRHENIUS, ce qui conduit à un fort découplage (de plusieurs ordres de grandeur) entre ces deux temps de relaxation aux températures les plus basses. Ceci traduit bien le caractère distinct de ces deux processus de relaxation, le processus β semblant prolonger le comportement du liquide ordinaire, à la différence du processus α .

1.2 Observables thermodynamiques

1.2.1 Structure

Par analogie avec le ralentissement critique des transitions de phase du second ordre, il est tentant d'associer la divergence (supposée) du temps de relaxation à une divergence des corrélations spatiales dans le liquide surfondu. De plus, des arguments théoriques récents et relativement généraux [16] montrent la nécessité de l'existence et de la croissance d'une longueur de corrélation statique lorsque le temps de relaxation du système devient de plus en plus grand, comme dans les liquides vitrifiables. N'ayant jusqu'alors jamais été observés expérimentalement, les changements structuraux correspondants

^{‡4}La relation de STOKES-EINSTEIN :

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R} \quad (1.5)$$

où D est le coefficient de diffusion d'une particule sphérique de rayon R plongée dans un fluide de viscosité η à température T , est obtenue par des arguments hydrodynamiques et est donc censée s'appliquer à des objets dont la taille est telle que la description hydrodynamique (donc continue) est valable. Or cette relation est bien vérifiée pour des liquides atomiques et moléculaires où la description continue devient douteuse [15].

sont probablement subtils et donc difficiles à déceler. En effet, à l'heure actuelle toutes les expériences (diffraction de neutrons, de rayons X) et les simulations concordent sur le fait que la structure des liquides surfondus, mesurée par les corrélations de paires des fluctuations de densité, varie peu avec la température. Lorsque la température diminue, le facteur de structure $S(q)$, de même que la fonction de distribution de paires $g(r)$, évoluent peu, et continûment, le principal changement étant dû à une variation de densité du liquide (typiquement 5% entre T_{fusion} et T_g).

C'est cette absence de signature au niveau des propriétés statiques mesurées (corrélations de densité entre paires de molécules, susceptibilités statiques, etc.) qui rend la transition vitreuse si énigmatique par son caractère apparemment purement dynamique. Un comportement singulier apparaît cependant dans une grandeur thermodynamique, l'entropie.

1.2.2 Entropie et paradoxe de Kauzmann

Parmi toutes les quantités statiques d'équilibre, l'entropie est la seule à varier de manière significative entre la température de fusion T_m et T_g . En effet, l'entropie du liquide surfondu décroît plus rapidement que celle du cristal lorsque la température diminue. Pour les liquides « fragiles », une extrapolation des données conduit à l'annulation de la différence d'entropie (parfois aussi appelée « entropie de configuration »), $\Delta S = S_{liquide} - S_{cristal}$, pour une température non nulle T_K , appelée température de KAUZMANN (voir la figure 1.3).

Dans la pratique, cette situation extrapolée n'est jamais atteinte, pour des raisons dynamiques. En effet, la transition vitreuse empêche le retour à l'équilibre du liquide surfondu dans des temps raisonnables pour des températures inférieures à T_g . Le liquide est alors « gelé » dans un état totalement hors d'équilibre. Supposons que nous disposions d'assez de temps (et de patience) pour attendre le retour à l'équilibre du liquide surfondu à des températures inférieures à T_g : que se passerait-il alors pour des températures proches de T_K ?

Différents scénarios permettraient d'éviter cette situation paradoxale où l'entropie du liquide devient plus petite que celle du cristal : le liquide surfondu pourrait présenter une limite intrinsèque de métastabilité en dessous d'une certaine température et ainsi cristalliser inévitablement avant T_K . Une autre possibilité pourrait être l'existence d'une transition de phase du second ordre à $T_0 \sim T_K$, comme suggéré par la formule empirique de VOGEL-FULCHER-TAMMANN. Plus simplement enfin, l'extrapolation pourrait devenir inappropriée en dessous d'une certaine température : ΔS resterait ainsi positif et diminuerait jusqu'à devenir nul à $T = 0$.

L'existence d'une transition vers un verre idéal est un sujet de controverse et bien que l'extrapolation de certains comportements des liquides surfondus semble prédire l'existence d'une telle transition, celle-ci n'a jamais pu être observée directement (expérimentalement ou dans les simulations).

L'évolution de l'entropie dans les liquides surfondus (que la phase du verre idéal existe ou non) constitue la seule signature thermodynamique notable de la transition vitreuse et, à ce titre, est probablement riche d'enseignements dans la compréhension théorique de ce problème, notamment afin de mieux déterminer le lien entre la structure et la dynamique des liquides surfondus.

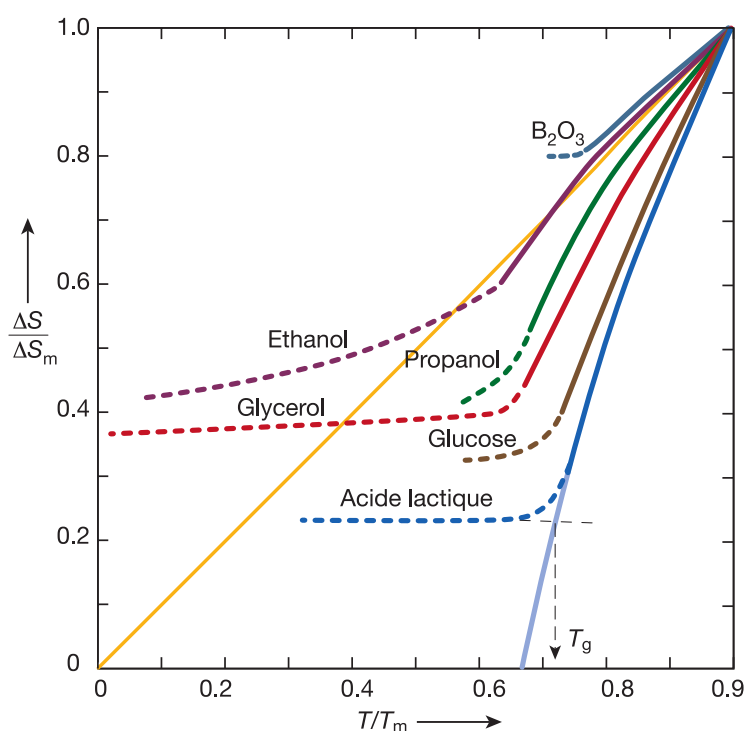


FIGURE 1.3 – Evolution avec la température de la différence d'entropie entre différents liquides surfondus et leur cristal associé. ΔS_m et T_m sont la différence d'entropie et la température au point de fusion. On peut remarquer que si l'on extrapole le comportement des différents liquides surfondus vers les températures les plus basses, la différence d'entropie semble s'annuler pour des températures T_K finies : on parle alors de crise entropique. (Les lignes en pointillés correspondent à des températures inférieures à T_g la température de transition vitreuse.)

Chapitre 2

Les différentes approches théoriques

La transition vitreuse est un phénomène à la fois atypique par ses manifestations dynamiques (ralentissement visqueux, etc.) et universel, ou tout au moins général, car commun à de nombreux systèmes. Ce sont ces caractéristiques du ralentissement visqueux qui motivent de nombreux théoriciens dans la quête d'une théorie « d'ordre zéro » où seuls les ingrédients nécessaires seraient présents. Cette théorie minimale servirait de base à toute étude plus détaillée des systèmes vitreux et pourrait même être riche d'enseignements pour d'autres systèmes présentant des similarités tels que les émulsions, mousses, suspensions colloïdales, matériaux granulaires et gels.

Cette recherche d'universalité dans une collection de faits expérimentaux peut être mise en parallèle avec celle effectuée au XX^{ème} siècle pour les phénomènes critiques. Toutefois, dans le cas de la transition vitreuse, des difficultés apparaissent : aucune singularité ou divergence n'est observée dans les grandeurs statiques ou dynamiques mesurées. Il n'est alors pas évident d'introduire une température caractéristique pour la transition vitreuse. En effet, la température T_g n'est qu'une convention expérimentale et ne traduit aucun phénomène fondamental, puisque pour un système donné, elle dépend du taux de refroidissement. Plusieurs approches théoriques différentes existent : certaines supposent l'existence d'une « transition vitreuse idéale » à une température inférieure à T_g (typiquement T_K ou T_0 définies précédemment). D'autres se basent sur l'existence d'une température de *crossover* supérieure à T_g où le liquide changerait de comportement (T^* de la figure 1.1a et T_c de la théorie de couplage de modes décrite par la suite). D'autres enfin supposent qu'il n'existe aucune température caractéristique différente de zéro. De manière générale, les différentes approches théoriques peuvent se diviser en deux classes se distinguant par leur vision de la nature de la transition vitreuse : une première catégorie de théories postule l'existence d'une transition thermodynamique, à l'origine du ralentissement vitreux, tandis qu'une autre catégorie envisage la transition vitreuse comme un phénomène purement dynamique sans aucun lien avec un changement thermodynamique du système.

Une seconde difficulté vient des échelles de temps très importantes qui apparaissent lorsque l'on se rapproche de T_g . Ceci est vrai d'un point de vue expérimental où les expériences ont une durée limitée, mais cette limitation est encore plus flagrante dans le

cas des simulations numériques de systèmes atomiques (Dynamique Moléculaire^{‡1}) qui, aujourd'hui, permettent au mieux d'étudier des temps caractéristiques de 10^{-7} s pour un système de quelques milliers de particules. Or, pour une étude complète de la transition vitreuse, il faudrait pouvoir aller jusqu'à des temps de l'ordre de la seconde ou plus. Cependant, les renseignements apportés par les simulations peuvent être extrêmement utiles pour la compréhension des effets dynamiques (tout du moins pour le début du ralentissement visqueux).

Nous allons maintenant donner un aperçu de plusieurs approches théoriques de la transition vitreuse^{‡2}, ainsi que des interrogations actuelles qui résument le chemin à parcourir afin de mieux comprendre le phénomène.

2.1 Théorie de couplage de modes

La théorie de couplage de modes [19, 20], développée pour la transition vitreuse depuis le début des années quatre-vingt, prédit un gel des relaxations dans les liquides surfondus sans que cela ne se traduise par un changement des propriétés statiques du système^{‡3}. Cette transition purement dynamique vers une phase bloquée à basse température résulte d'un processus de rétroaction non-linéaire lié à l'approximation de couplage de modes et influant sur la relaxation des fluctuations de densité.

Dans la théorie de couplage de modes, la quantité centrale est la fonction de corrélation temporelle des fluctuations locales de densité :

$$\phi_q(t) = \frac{\langle \rho_q(t) \rho_q^*(0) \rangle}{\langle |\rho_q(0)|^2 \rangle} \quad (2.1)$$

où $\rho_q(t)$ est un mode de densité du liquide (transformée de FOURIER de la densité microscopique $\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)$). L'équation de LANGEVIN généralisée (exacte) décrivant de manière formelle l'évolution temporelle de $\phi_q(t)$ s'écrit :

$$\frac{d^2}{dt^2} \phi_q(t) + \Omega_q^2 \phi_q(t) + \int_0^t dt' m'_q(t-t') \frac{d}{dt'} \phi_q(t') = 0 \quad (2.2)$$

où Ω_q est une fréquence microscopique, $m_q(t)$ est la « fonction mémoire » jouant le rôle d'une friction dépendant du temps et contenant l'influence de toutes les variables

^{‡1}Les simulations de Dynamique Moléculaire sont des simulations d'un système atomique où les équations du mouvement (équations de NEWTON) sont intégrés numériquement. Par système atomique, on sous-entend un système de particules ponctuelles interagissant par un potentiel de paire (typiquement un potentiel de LENNARD-JONES). La Dynamique Moléculaire donne accès à l'évolution temporelle réelle du système ainsi qu'à toutes les grandeurs microscopiques possibles et ce, de manière exacte (aux erreurs numériques et au pas de temps près). Le principe des simulations de Dynamique Moléculaire sera détaillé par la suite.

^{‡2}Nous n'aborderons pas les modèles basés sur la notion de « volume libre ». Le transport moléculaire y est assimilé à une redistribution de ce volume libre (volume disponible autour d'une molécule au sein d'une « cage » formée par les molécules premières voisines). Les principaux défauts de cette approche sont le fait d'assimiler les molécules à des sphères dures et de ne pas tenir compte de la température, alors qu'expérimentalement, lors de la transition vitreuse, les effets dus à la variation de température sont plus importants que ceux dus à la variation de densité [17, 18].

^{‡3}Cette approximation sur la dynamique du système ne fait aucune hypothèse sur ce qui se passe au niveau de la statique.

autres que $\rho_q(t)$. Si la dynamique de ces dernières est beaucoup plus rapide que celle de $\rho_q(t)$, $m_q(t)$ peut être remplacée par une fonction de DIRAC, $\gamma\delta(t)$. L'équation (2.2) se ramène alors à une équation de LANGEVIN simple. Lorsque que ce n'est pas le cas, la théorie de couplage de modes consiste principalement à choisir $m_q(t)$ telle que :

$$m_q(t) = \gamma\delta(t) + \sum_{\vec{q}'} V_{q\vec{q}'} \phi'_{\vec{q}}(t) \phi_{|\vec{q}-\vec{q}'|}(t) \quad (2.3)$$

où la prise en compte de l'effet des variables lentes s'effectue par l'ajout d'un terme de « couplage de modes » par l'intermédiaire de produits de modes de densité à différents vecteurs d'onde et où $V_{q\vec{q}'}$ peut s'exprimer en fonction du facteur de structure statique.

La solution obtenue avec ce type d'approximations en résolvant l'équation intégrodifférentielle associée, prédit un ralentissement des relaxations, qui physiquement est en partie attribué à un effet de cage autour des molécules. Ce ralentissement conduit à un gel de la relaxation principale à un point critique T_c qui représente une transition (dynamique) entre un état ergodique et un état non-ergodique, sans aucune singularité dans la structure ou la thermodynamique du liquide. La théorie de couplage de modes prédit l'apparition d'une relaxation en deux temps comme cela est observé dans les liquides fragiles réels et dans les simulations numériques. Elle décrit également relativement bien la déviation au régime ARRHENIUS du temps de relaxation pour les températures proche de la température de fusion. Cependant, par comparaison avec les données expérimentales, il a rapidement été reconnu que le gel de la relaxation à T_c ne pouvait expliquer le phénomène de ralentissement observé sur plus de 15 ordres de grandeur, ni même une transition vitreuse idéale à une température plus basse que T_g . T_c serait alors une température de *crossover* supérieure à T_g , correspondant à un temps de relaxation de l'ordre de 10^{-9} s, séparant un régime décrit par le couplage de modes ($T > T_c$) et un régime dominé par des mécanismes de relaxation supplémentaires ($T < T_c$) tels que les processus activés qui ne peuvent être décrits par l'approximation de couplage de modes.

La théorie de couplage de modes permet donc l'étude de la dynamique des liquides modérément visqueux. De par ses nombreuses prédictions détaillées, elle a suscité une multitude d'expériences et de simulations numériques. Cependant, la singularité étant « évitée », elle n'est pas directement observable expérimentalement. Ceci a rendu difficile la vérification quantitative des prédictions théoriques. Il semble maintenant établi que la théorie de couplage de modes s'apparente à une approche de type champ moyen de la transition vitreuse [20, 21], qui induit l'apparition d'une transition pour une température supérieure à T_g . Afin de décrire la transition vitreuse, il est donc nécessaire d'aller au delà du champ moyen (voir la partie 2.4) et cela est difficile dans le cadre de la théorie de couplage de modes.

2.2 Modèles à contraintes cinétiques

Les modèles à contraintes cinétiques constituent une famille de modèles partageant un ingrédient de base commun : la facilitation dynamique [22]. Le concept de facilitation dynamique recouvre l'idée que le mouvement d'une particule/spin/défaut est facilité par la mobilité de ses voisins (voir la figure 2.1a). Ce type de modèles nécessite un postulat supplémentaire : la dynamique d'une particule/spin/défaut n'est censée dépendre

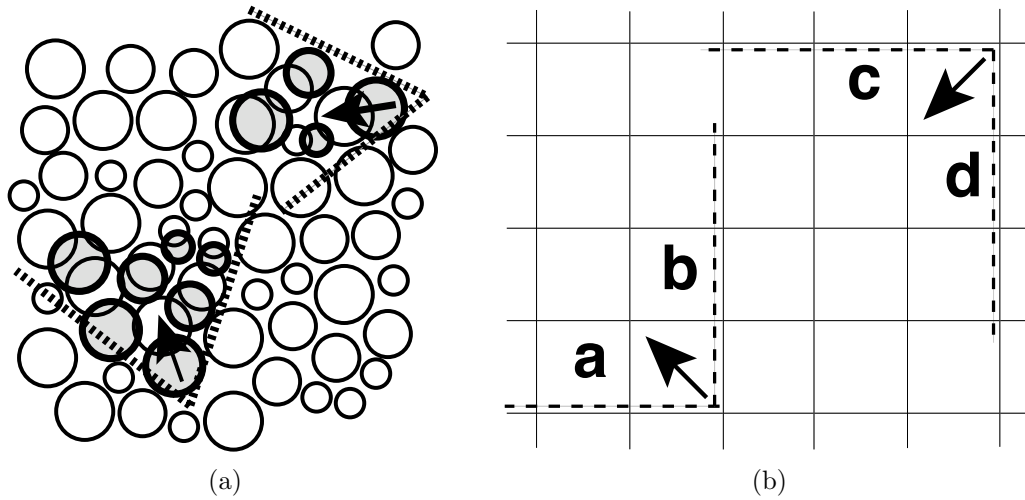


FIGURE 2.1 – (a) Facilitation de la dynamique dans un liquide surfondu. Les particules en gras correspondent à l'état final après un processus élémentaire de relaxation. La facilitation consiste à considérer que ce processus de relaxation favorise l'apparition d'un autre processus de relaxation dans les régions voisines (ici, celles dans le cône) aux temps ultérieurs. (b) Transcription sur un réseau (après *coarse-graining*) des processus imaginés en (a) avec la traduction de la facilitation par des contraintes cinétiques sur la dynamique des défauts (modèle de particules représentant les défauts de mobilité).

que de la dynamique de son entourage et la thermodynamique du système ne jouer aucun rôle sur la dynamique. Ces modèles [22] (modèle de FREDRICKSON-ANDERSEN, modèle *East*, etc.) utilisent un réseau sur lequel sont placés soit des particules (qui peuvent également être des défauts) et des lacunes, soit des spins dont l'état change en fonction des règles dynamiques.

Le lien entre ces modèles sur réseau et les systèmes réels est censé s'effectuer via une procédure de *coarse-graining*^{†4} permettant d'assimiler les régions mobiles du système à des « défauts » mobiles dont la dynamique sera fixée par des règles dynamiques dépendant du modèle. La dynamique de ces défauts n'est alors pas libre, c'est pourquoi on parle de contraintes cinétiques (dont l'existence dans les systèmes réels n'est cependant pas rigoureusement établie). D'un autre côté la thermodynamique de ces défauts est triviale (elle se résume à celle d'un gaz parfait).

Nous allons maintenant détailler un de ces modèles à contraintes cinétiques, car il permet de décrire une partie de la phénoménologie des systèmes vitreux, qu'ils soient forts ou fragiles [23]. Les deux paramètres du modèle sont la concentration de défauts c fixée par une simple dépendance de type BOLTZMANN, $\ln(c) \sim -1/T$, et f qui varie entre 0 et 1 et qui quantifie la tendance des défauts nouvellement créés à être alignés avec le défaut ayant facilité leur création, c'est-à-dire la persistance de la direction de la mobilité.

Le cas $f = 1$ correspond à l'absence de corrélation entre les orientations des dé-

^{†4}L'un des principaux défauts de ces modèles à contraintes cinétiques réside précisément dans cette procédure de *coarse-graining* qui est mal définie et qui n'a jamais été effectuée de manière précise sur un liquide.

fauts. Le mouvement des défauts est alors diffusif, ce qui permet d'estimer le temps de relaxation du système : $\tau \sim D^{-1}l^{z_1}$ où z_1 est un exposant dynamique constant, l la distance typique entre défauts et D le coefficient de diffusion des défauts. l est reliée à c par la simple relation $l \sim c^{-1/d}$ où d est la dimension de l'espace. On retrouve alors un temps de relaxation variant de manière ARRHENIUS, ce qui correspond à un verre fort. On peut noter que pour ces paramètres, le modèle se ramène à celui de FREDRICKSON-ANDERSEN [24, 22].

Pour $f = 0$, les structures de défauts spatio-temporelles linéaires possèdent une longueur de persistance importante conduisant à un mouvement hiérarchique ; on se retrouve dans le cas du modèle *East*. La dynamique change alors et l'exposant dynamique tout à l'heure constant dépend maintenant de la concentration de défauts c : $z_0 \sim \ln(1/c)$, ce qui induit une dynamique super-ARRHENIUS décrivant les liquides surfondus fragiles.

Le cas intermédiaire $0 < f < 1$, peut-être décrit de manière approchée en extrapolant le temps de relaxation de la manière suivante :

$$\tau \sim \frac{c^{-\frac{z_0}{d}}}{1 + fc^{1+\frac{z_1}{d}-\frac{z_0}{d}}}. \quad (2.4)$$

Cette expression possède deux régimes : aux faibles concentrations de défauts et donc aux basses températures, le système relaxe de manière Arrhenius, tandis qu'à plus haute concentration et donc température, le système relaxe de manière super-ARRHENIUS. Cependant, ce changement de régime n'est pas observable expérimentalement, ce qui indique que, s'il existe, il doit avoir lieu en-dessous de T_g . Dans tous les cas, ce modèle ne prédit pas de transition vers un verre idéal à basse température^{‡5}, car il se base sur la raréfaction des défauts pour expliquer le ralentissement de la dynamique et ceux-ci ne disparaissent complètement que pour une température nulle. Ainsi, la seule singularité présente dans ce modèle est à température nulle.

Cette approche partage avec la théorie de couplage de modes l'absence de lien avec tout changement thermodynamique dans le système. L'origine du ralentissement vitreux est ici uniquement liée à des effets dynamiques : les défauts de mobilité et leurs contraintes cinétiques, sans lien avec la structure du système. (Les modèles à défauts ponctuels dilués comme celui décrit plus haut sont incapables de reproduire le comportement observé de la chaleur spécifique et de l'entropie au voisinage de la transition vitreuse [27].) Ceci différencie ces deux approches de celles que nous allons maintenant aborder et qui tentent d'établir un lien entre l'existence d'une transition de phase thermodynamique dans les systèmes vitreux et leur dynamique lente.

2.3 Paysage d'énergie libre et entropie de configuration

L'existence d'une température de *crossover* dans la région où le liquide n'est que modérément surfondu et visqueux (typiquement 10^{-9} s) a été suggérée par GOLDSTEIN il

^{‡5}Certains modèles à contraintes cinétiques aux règles un peu exotiques (et n'ayant pas de lien direct avec des systèmes vitreux réels) présentent néanmoins un transition vers une phase bloquée de type couplage de modes [25, 26].

y 40 ans [28]. Selon lui, en dessous de cette température, la dynamique serait dominée par l'existence de barrières d'énergie potentielle plus grandes que l'énergie thermique typique $k_B T$ et donc la relaxation lente α serait due à des processus thermiquement activés permettant au système de passer d'un minimum d'énergie potentielle à un autre. Une autre approche basée sur l'étude de la dynamique vitreuse, par l'intermédiaire de l'étude du mouvement sur l'hyper-surface d'énergie potentielle du point représentatif du système, a également été développée dans les années soixante par GIBBS et ses collaborateurs [29]. Le ralentissement des relaxations serait relié à la diminution du nombre de minima potentiellement disponibles lorsque la température diminue et à la difficulté croissante de « trouver » ces minima. On peut définir une « entropie de configuration » S_c mesurant le nombre de ces minima accessibles à une température donnée (plus précisément, le logarithme de ce nombre). Le ralentissement visqueux résulterait alors de la décroissance de cette entropie. En effet, la relaxation α est ici envisagée comme le réarrangement de plus en plus coopératif de groupes de molécules lorsque la température diminue : les régions se réarrangeant de manière coopérative sont alors composées de $z \propto N/S_c$ particules pour un système de N particules. En effet, l'entropie de configuration d'une région se réarrangeant de manière coopérative est égale à $z(S_c/N)$; or pour pouvoir se réarranger une région doit posséder une entropie minimale de l'ordre $\ln(n)$ où n est le nombre d'états accessibles à la région et est pris de l'ordre de quelques unités, typiquement $n = 2$ ou 3 . On obtient alors $z \propto N/S_c$. La dynamique étant supposée activée, on a :

$$\tau_\alpha \sim e^{\frac{N\epsilon}{TS_c}} \quad (2.5)$$

où ϵ est la barrière d'énergie typique pour une particule. Si l'on identifie S_c à la différence d'entropie entre le liquide surfondu et le cristal, la formule (2.5) relie alors la divergence du temps de relaxation τ_α au paradoxe de KAUZMANN, la divergence ayant lieu à T_K . Un défaut notable de cette approche réside dans la taille des régions coopératives qui, à T_g , ne sont composées que de quelques molécules, ce qui ne semble pas raisonnable pour parler de coopérativité.

L'énergie potentielle d'un système de N particules, lorsqu'elle est tracée dans l'espace des coordonnées configurationnelles, est souvent appelé « paysage énergétique » [28, 30, 31, 32, 33, 34]. On peut se le représenter comme un ensemble complexe (à $3N$ dimensions) de collines, vallées, bassins, cols,... A volume et nombre de particules constants, ce paysage est indépendant de la température. Cependant, la fraction de cet espace qui est statistiquement accessible^{†6} pour le point représentatif du système diminue lorsque la température baisse : le système est piégé dans des vallées de plus en plus profondes (relativement à l'énergie thermique disponible) et l'exploration du paysage implique le passage activé de barrières d'énergie. L'étude des propriétés topographiques de ce paysage est bien sûr impossible en général, mais de nombreux progrès ont été réalisés dans l'analyse de systèmes modèles simples [31, 32, 35, 36, 34].

Le paradigme du paysage énergétique, qu'il soit appliqué à l'énergie potentielle ou, par extension, à une énergie libre, fournit un cadre séduisant pour rationaliser de nombreuses observations faites sur les liquides et les verres. Plus généralement, celui-ci fournit un concept unificateur permettant de décrire la dynamique lente des systèmes dans de nombreux domaines scientifiques. Ce concept, associé à la notion d'entropie

^{†6}Dans le cas du liquide surfondu, le minimum absolu correspondant au cristal doit être exclu.

de configuration, a connu un regain d'intérêt ces dernières années, notamment par l'intermédiaire de l'analogie avec certains modèles de verres de spin généralisés.

2.4 Transition aléatoire de premier ordre (RFOT)

L'idée d'une « transition vitreuse idéale », renforcée par le comportement singulier de ΔS et des grandeurs dynamiques à $T_0 \sim T_K$ (voir le chapitre précédent), suggère de possibles analogies avec les transitions de phase dans les verres de spin méritent d'être étudiées. Cependant, le ralentissement « activé » des relaxations à l'approche de T_g ne se rencontre pas dans les modèles les plus courants de verres de spin.

KIRKPATRICK, THIRUMALAI et WOLYNES ont avancé l'idée que les modèles généralisés de verres de spin, comme les verres de POTTS ou les systèmes avec interactions aléatoires à p spins ($p \geq 3$), seraient de meilleurs candidats [21]. Par exemple, les modèles avec interactions aléatoires à p spins sont définis par le Hamiltonien suivant :

$$H = \sum_{i_1 < i_2 < \dots < i_p} J_{i_1 i_2 \dots i_p} s_{i_1} s_{i_2} \dots s_{i_p} \quad (2.6)$$

où les s_i sont des variables d'ISING ($s_i = \pm 1$) placées sur les sites d'un réseau et où les interactions $J_{i_1 i_2 \dots i_p}$ sont des variables aléatoires gelées (sans équilibration thermique) qui peuvent prendre des valeurs positives et négatives selon une loi de probabilité donnée. Le comportement de ces systèmes, tout du moins lorsqu'ils sont étudiés dans la limite du champ moyen où la portée des interactions est infinie, présente certaines similitudes avec la phénoménologie des liquides fragiles surfondus :

- à haute température, le système se trouve dans un état désordonné (paramagnétique). A une température T_D , un nombre exponentiellement grand (avec la taille du système) d'états métastables apparaît et le système est bloqué dans un de ces états^{‡7} ; ceci correspond alors à une brisure d'ergodicité et le système est dynamiquement bloqué pour $T < T_D$. La comparaison avec le formalisme de la physique des liquides permet d'assimiler cette transition à celle du couplage de modes à la température T_c .
- Pour $T < T_D$, le nombre d'états métastables diminue avec la température, ce qui entraîne la diminution de l'entropie de configuration définie comme le logarithme de ce nombre d'états métastables.
- A une température non-nulle $T_S < T_D$, l'entropie de configuration s'annule et le système présente alors une transition de phase thermodynamique vers un verre de spins. Cette transition est parfois appelée « aléatoire de premier ordre » (*random first-order transition* ou RFOT) car elle est du second ordre (c'est-à-dire continue : sans chaleur latente), mais présente une discontinuité de son paramètre d'ordre. Cette transition peut être assimilée à celle vers un verre idéal et la température de KAUZMANN serait alors l'analogue de T_S pour les verres de spins.

^{‡7}Les barrières entre états métastables sont en effet infinies du fait du caractère champ moyen du modèle.

Un avantage de l'analogie avec les modèles généralisés de verres de spin est que l'on peut alors appliquer aux liquide les outils théoriques développés pour l'étude des verres de spin, notamment le formalisme des répliques [37, 38]. Toutefois, l'approche reste limitée par la difficulté à pousser l'analyse au-delà de la limite de champ moyen.

KIRKPATRICK et WOLYNES ont proposé une approche phénoménologique se proposant cependant d'aller au-delà du champ moyen en introduisant les notions de « gouttelettes entropiques » et de « mosaïque » [21, 39, 40, 41, 42]. En effet, les états métastables obtenus via l'approche de champ moyen possèdent des durées de vie infinies, mais si l'on tient compte de la portée finie des interactions, les barrières énergétiques entre états métastables deviennent finies, ce qui induit un temps de vie fini pour chaque état métastable. Des réarrangements entre états ont donc lieu par activation thermique. WOLYNES et ses collaborateurs ont introduit la notion de gouttelette entropique pour décrire la nucléation continue de nouveaux états métastables dans le liquide sous l'effet de l'entropie de configuration non-nulle. Le liquide serait alors une mosaïque de telles gouttelettes entropiques se réorganisant sans cesse. La taille typique de ces gouttelettes s'obtient en estimant leur énergie libre. Un premier terme de gain évoqué précédemment vient de l'entropie de configuration : $-Ts_cR^d$ où s_c est l'entropie de configuration par particule et R la taille d'une gouttelette. Un second terme représente le coût énergétique de surface lié à l'incompatibilité entre l'état de la gouttelette et son environnement (un autre état métastable) : σR^θ , où σ est l'analogie d'une tension de surface et θ un exposant tel que $\theta \leq d - 1$. L'énergie libre d'une gouttelette de taille R est donc donnée par :

$$\Delta F(R) \simeq \sigma R^\theta - Ts_c R^d, \quad (2.7)$$

ce qui conduit à une taille de gouttelettes ξ

$$\xi \propto \left(\frac{\sigma}{Ts_c} \right)^{\frac{1}{d-\theta}}. \quad (2.8)$$

On remarque que cette longueur (statique) diverge lorsque $s_c \rightarrow 0$ à T_K . Le temps de relaxation τ_α est alors obtenu en supposant que la barrière d'activation est donnée par l'énergie libre ΔF nécessaire pour former une gouttelette, soit :

$$\tau_\alpha \sim e^{c \frac{\sigma}{k_B T} \left(\frac{\sigma}{Ts_c(T)} \right)^{\frac{\theta}{d-\theta}}} \quad (2.9)$$

où c est une constante dépendant du modèle. En prenant $\sigma \propto T$ et une valeur appropriée (mais sans justification physique convaincante) de θ , on retrouve essentiellement la formule d'ADAM-GIBBS (équation (2.5)); au voisinage de T_K , en supposant $s_c \sim T - T_K$, cela permet de retrouver une loi de type VOGEL-FULCHER-TAMMANN (équation (1.3)).

L'existence de gouttelettes entropiques et la détermination de leur taille utilise certains arguments comme la stabilisation entropique qui sont assez flous. En se basant, sur des idées similaires, une réinterprétation de la mosaïque, des gouttelettes entropiques et de leur taille a été proposée [41]. En effet, en gelant le système à l'exception d'une région (sphérique) de taille R choisie, la partie gelée va exercer un champ extérieur sur le liquide de la région sphérique, favorisant l'état initial au sein de cette dernière. On s'attend à ce qu'en fonction du rayon R de la sphère, le système au sein de la partie sphérique soit reste piégé dans l'état métastable d'origine pour $R < \xi$ (le

gain entropique est alors inférieur au coût énergétique pour s'adapter à la frontière gelée), soit relaxe en ayant accès à une multitude d'états métastables, ce qui va permettre une réorganisation pour $R > \xi$ (le gain entropique domine). L'intérêt de cette reformulation réside dans l'origine plus claire de l'organisation en mosaïque de gouttelettes, mais surtout dans la possibilité de pouvoir calculer de manière analytique (dans certains modèles [43, 44]) et numérique (dans les systèmes vitreux [45, 46]) la longueur ξ via l'introduction de fonctions de corrélation d'ordre élevé, de type « *point-to-set* ». Pour cela, il faut définir une grandeur appropriée $q(R)$ caractérisant le recouvrement (la similitude) entre la configuration équilibrée de départ et les configurations équilibrées avec le champ extérieur. La variation de $q(R)$ lorsque R augmente permet a priori d'accéder à la longueur ξ qui doit caractériser la décroissance de $q(R)$, étant donné que $q(R) \xrightarrow{R \rightarrow 0} 1$ (état initial bloqué par le champ extérieur) et $q(R) \xrightarrow{R \rightarrow \infty} 0$ (relaxation vers une multitude d'états métastables et décorrélation).

Un problème difficile à aborder dans cette approche est le lien entre la longueur statique ξ et la longueur associée à la dynamique qui, dans une approche champ moyen de type couplage de mode, diverge à T_D . Des travaux récents utilisant des modèles de KAC tentent de répondre à cette question [43, 44].

2.5 Frustration

Un système est dit frustré lorsqu'il ne peut minimiser son énergie en satisfaisant les différentes contraintes locales. Le concept de frustration a été théorisé par TOULOUSE en 1977 [47] dans le contexte des modèles de spins. Cependant, ce concept est plus général et peut s'appliquer à de nombreux systèmes. Les contraintes peuvent avoir des origines diverses, ce qui permet de différencier différents types de frustration :

- La frustration peut provenir d'un désordre gelé comme dans les verres de spin [48]. Elle est alors imposée au système qui n'est pas intrinsèquement frustré. Dans les systèmes réels, ce sont des impuretés fixes qui sont responsables de ce désordre. Cependant ce type de frustration n'est pas pertinent dans le cas des liquides surfondus où le caractère vitreux et hétérogène est engendré par le système lui-même.
- la frustration peut être homogène et provenir des propriétés de l'espace lui-même. On parle alors de frustration « géométrique » ou encore « topologique », « uniforme » ou « structurale » (pour une introduction détaillée à la frustration géométrique, voir le livre de SADOUC et MOSSERI [49]). Dans le cas où le système est sur un réseau, c'est la topologie de ce réseau plutôt que celle de l'espace qui peut être à l'origine de la frustration : l'archétype de ce genre de frustration est un système de spins d'ISING sur un réseau triangulaire (à deux dimensions) avec des interactions antiferromagnétiques entre proches voisins. Si l'on regarde un triangle local quelconque, on se convainc aisément que les trois spins ne peuvent satisfaire les différentes contraintes énergétiques simultanément (interactions spin-spin antiferromagnétiques), d'où l'apparition de frustration.

Nous allons détailler plus longuement l'approche en terme de frustration étant donné qu'elle est à la base de notre travail de thèse.

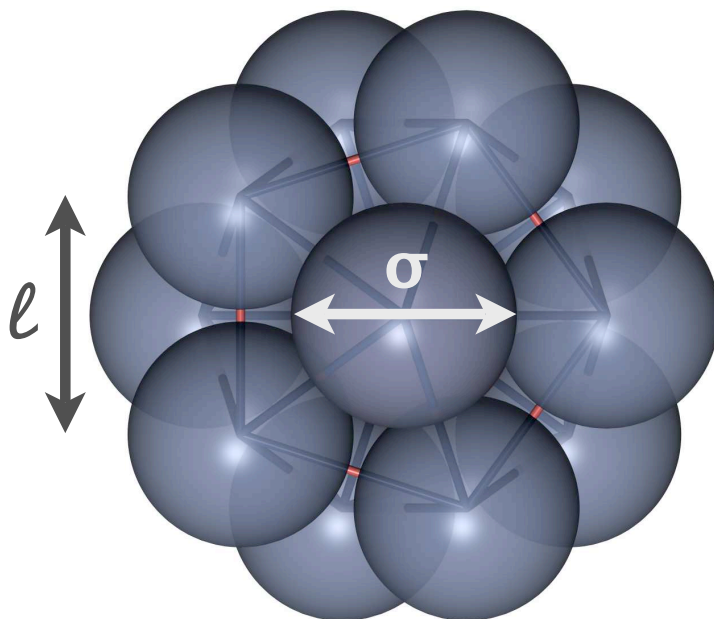


FIGURE 2.2 – Manifestation de la frustration de l’ordre icosaédrique dans les systèmes atomiques tridimensionnels : la symétrie d’ordre 5 de l’icosaèdre mise en évidence sur cette figure n’est pas compatible avec un pavage de l’espace et la distance ℓ entre particules externes est supérieure au diamètre d’une particule σ correspondant à la distance entre la particule centrale et ses voisines qui sont au contact (l’interstice entre les particules externes est indiqué en rouge sur la figure).

2.5.1 Frustration géométrique

Afin de mieux comprendre la nature de la frustration géométrique, il est utile de considérer un exemple typique des systèmes amorphes tridimensionnels : l’ordre icosaédrique dans les liquides composés de particules monodisperses et interagissant via un potentiel de paire symétrique et isotrope. L’état fondamental minimisant l’énergie pour un système de quatre particules est un tétraèdre régulier. Si l’on augmente le nombre de particules, on remarque que pour 13 atomes, le système s’organise de manière icosaédrique : la particule centrale est entourée de 12 particules réparties aux sommets d’un icosaèdre (voir figure 2.2). Localement, l’organisation est toujours tétraédrique mais les 20 tétraèdres composant l’icosaèdre ne sont alors plus réguliers (voir figure 2.2). FRANK a été le premier à noter l’importance de l’ordre local icosaédrique dans les liquides atomiques simples et les métaux liquides [50]. Il a montré que l’arrangement le plus stable de 12 atomes autour d’un atome central était un icosaèdre et non une des deux structures cristallines compactes : cubique à faces centrées ou hexagonale compacte. Cependant, dans l’espace Euclidien à trois dimensions, cette structure localement préférée icosaédrique ne peut pas se propager afin de paver l’espace : c’est ce qu’on appelle la *frustration géométrique*^{†8}.

Comme le montre la figure 2.2, la frustration peut être envisagée de différentes manières : soit comme une contrainte globale liée aux symétries et aux pavages (ici,

^{†8}Nous emploierons par la suite le simple terme de *frustration* à la place de *frustration géométrique*.

la symétrie d'ordre 5 de l'icosaèdre est incompatible avec la possibilité de paver l'espace), soit une contrainte locale plus en adéquation avec la définition originale de la frustration, c'est-à-dire l'impossibilité pour l'ensemble des particules de se trouver simultanément au minimum de leur potentiel de paire.

Dans le cas de l'ordre icosaédrique, un moyen de supprimer la frustration consiste à se placer dans un espace courbé positivement [51, 49] : la structure localement préférée qu'est le tétraèdre régulier peut alors paver l'espace dont la courbure est choisie de manière adéquate. L'icosaèdre est alors composé de 20 tétraèdres réguliers et peut alors lui aussi paver l'espace courbe (une hypersphère) afin de former un cristal. Dans ce cas, la frustration a disparu car l'ordre local peut s'étendre à l'ensemble du système.

Cette structure idéale non frustrée a servi d'état de référence dans deux types d'approches théoriques des systèmes amorphes : d'une part les travaux de SADOCC, KLÉMAN et MOSSERI [51, 52, 53, 54, 55, 49] et d'autre part ceux de NELSON et ses collaborateurs [56, 57, 58, 59, 60, 61] et de SETHNA [62, 63] (voir [64, 65] pour une revue). Dans tous les cas, l'idée de base de ces approches est qu'il est nécessaire d'introduire des défauts topologiques dans cet ordre idéal afin de pouvoir le plonger dans l'espace Euclidien. Les disinclinaisons ont été proposées comme les défauts topologiques pertinents dans ce cas [53, 49, 56, 57]. Celles-ci brisent l'ordre rotationnel et, à trois dimensions, sont des structures linéaires. Dans les phases amorphes, elles sont supposées former un réseau désordonné de lignes séparées par des régions où l'ordre est identique à celui de l'état de référence idéal sans frustration. Les lignes de défauts peuvent éventuellement former un réseau ordonné à basse température, comme on peut l'observer dans les verres métalliques avec les phases de FRANK-KASPER [49, 66, 67]. En se basant sur cet état de référence, SADOCC et MOSSERI ont étudié la manière de produire des empilements amorphes les plus denses possibles en « décourbant » l'ordre idéal via l'introduction de disinclinaisons, tandis que NELSON et ses collaborateurs ont développé une approche de mécanique statistique de l'ordre icosaédrique frustré en introduisant un paramètre d'ordre caractérisant l'ordre idéal (dont la symétrie est de type $SO(4)$) et en construisant une fonctionnelle d'énergie libre dépendant de ce paramètre d'ordre. Ces approches ont notamment permis une meilleure compréhension de la structure des verres métalliques, mais aucune étude de la dynamique n'a été alors entreprise. De plus, l'ordre icosaédrique étant fortement frustré dans l'espace Euclidien, son extension ne peut guère dépasser deux diamètres de particules, ce qui rend difficilement applicable tout modèle basé sur une procédure de « *coarse-graining* ».

L'application du concept de frustration aux liquides peut se résumer par trois propositions qui dans l'exemple précédent de l'ordre icosaédrique sont plutôt bien établies, mais qui restent des postulats dans le cas de systèmes réels plus complexes tels que les liquides moléculaires [68] :

- un liquide possède un ordre localement préféré différent de l'ordre cristallin. Cet ordre local minimise une énergie libre locale à la manière de l'ordre icosaédrique et ne peut être détecté que par des fonctions de corrélations complexes permettant de déterminer la symétrie de l'arrangement local, ce qui est expérimentalement difficile.
- L'ordre localement préféré d'un liquide ne peut paver l'espace. Il s'agit là du concept de frustration. Lorsque le système est frustré, l'ordre local ne peut pas

s'étendre à l'ensemble de l'espace ; la cristallisation du liquide a lieu via une transition fortement du premier ordre car il est nécessaire de réorganiser les structures locales. Ainsi, comme suggéré par FRANK, [50] la présence de frustration pourrait permettre de surfondre les liquides.

- Il est possible de construire un système abstrait de référence où la frustration a été supprimée. Cela peut s'effectuer en modifiant la métrique et/ou la topologie de l'espace dans lequel est plongé le liquide.

Des avancées dans l'application du concept de frustration aux systèmes vitreux ont été effectuées, que ce soit par l'étude de modèles à frustration Coulombienne [69, 70, 71, 72] ou par la mise en évidence de l'existence d'un point critique évité pour plusieurs modèles frustrés [73, 74, 75]. Une description phénoménologique des liquides surfondus basée sur le concept de frustration a été proposée.

2.5.2 Théorie des domaines limités par la frustration

La théorie des domaines limités par la frustration [76, 77, 78, 79, 68] s'appuie sur le concept de *transition évitée*. En l'absence de frustration l'ordre local peut s'étendre à l'ensemble de l'espace et la cristallisation associée s'effectue alors par une transition de phase soit du second ordre soit faiblement du premier ordre. En présence de frustration (même infinitésimale), cette transition disparaît, elle est « évitée ». La proximité du point critique évité induit un comportement collectif (ou coopératif), mais qui reste limité à des échelles mésoscopiques car la frustration qui empêche l'ordre « idéal » (l'ordre localement préféré du liquide) de s'étendre au-delà d'une certaine distance (l'existence d'un point critique évité est avérée pour toute une variété de systèmes frustrés [73, 74, 75, 69, 70]). Dans ce contexte, la température pertinente dans l'élaboration d'une description du ralentissement visqueux est celle de la transition évitée T^* ayant lieu dans le système non frustré, à condition bien sûr que la frustration du liquide réel ne soit pas trop forte.

La première étape consiste à considérer la nucléation contrariée de la phase ordonnée idéale au sein du liquide. L'énergie libre d'un domaine de la phase idéale de taille L plongé dans le liquide est donnée à trois dimensions par :

$$F(L,T) = \sigma(T)L^2 - \phi(T)L^3 + s(T)L^5. \quad (2.10)$$

Le premier terme (surfaccique) correspond à un coût d'énergie libre pour créer un domaine d'une phase dans un autre ; $\sigma(T)$ correspond alors à une tension de surface. Le second terme (de volume) correspond à la différence d'énergie libre entre les deux phases. Le dernier terme super-extensif correspond à l'énergie libre de déformation de l'ordre idéal due à la frustration. Pour un espace de dimension d ce terme croît comme L^{d+2} . On peut l'estimer en considérant une portion d'espace courbe de rayon de courbure $l \ll L$ avec L la taille de ce domaine que l'on déforme élastiquement afin de le plonger dans l'espace Euclidien de dimension d . Le coût énergétique varie alors comme $\phi(L,l)L^d$ et si l'on développe $\phi(L,l)$ en puissance de L/l , on a : $\phi(L,l) = \phi_0(l) + \phi_1(l) \left(\frac{L}{l}\right) + \phi_2(l) \left(\frac{L}{l}\right)^2 + o\left(\left(\frac{L}{l}\right)^2\right)$. Le terme ϕ_1 étant nul car on peut choisir l'espace Euclidien tangent à l'espace courbe, on retrouve bien une variation en

$\frac{\phi_2(l)}{l^2}L^{d+2}$. On peut noter que cette description suppose que L est grand devant l'échelle moléculaire du liquide et petit devant la longueur de frustration.

Comme dans l'approche de la RFOT, on suppose que le système forme une mosaïque sans cesse renouvelée de domaines. La nature et l'origine physique de ceux-ci étant ici l'ordre idéal et la frustration au lieu d'états métastables et de force entropique. On peut tout de même noter que ces deux visions ne sont pas forcément totalement contradictoires. Dans le cas de la frustration, les domaines sont séparés par des régions de défauts topologiques composées entre autres de disinclinaisons. Dans une première approximation où l'interaction entre domaines peut être négligée, la densité d'énergie libre du système $\Phi(L,T)$ est donnée par :

$$\Phi(L,T) = \frac{\sigma(T)}{L} - \phi(T) + s(T)l^2, \quad (2.11)$$

ce qui donne par minimisation la taille typique des domaines : $L^*(T) \sim (\sigma/s)^{1/3}$. La transition critique évitée influe alors sur la tension de surface qui varie comme $\xi(T)^{-2}$ avec ξ la longueur de corrélation du système idéal. Or comme $T < T^*$, $\xi(T)$ diminue lorsque la température baisse, ce qui conduit à un accroissement de L^* .

Le temps de relaxation est alors associé au réarrangement des domaines qui est supposé varier par un processus d'activation thermique avec une énergie d'activation $\Delta E(T) \sim \sigma(T)L^*(T)^2$. La proximité de la transition évitée induit un comportement en loi de puissance en $(T^* - T)$ de σ et L^* pour $T < T^*$. On a ainsi :

$$\Delta E(T) \sim (T^* - T)^\psi \quad (2.12)$$

où ψ est un exposant qui, par des arguments heuristiques, a été estimé à $\psi \simeq 8/3$ en trois dimensions. On a ainsi :

$$\tau_\alpha \sim e^{\left(\frac{E_\infty + \Delta E(T)}{k_B T}\right)}, \quad (2.13)$$

où E_∞ est l'énergie d'activation dans le liquide au dessus de la température de fusion et $\Delta E(T) = \Theta(T^* - T)BT^* \left(\frac{T^* - T}{T^*}\right)^{\frac{8}{3}}$ avec Θ la fonction de HEAVISIDE.

Cette approche décrit bien les données expérimentales du temps de relaxation ainsi que d'autres grandeurs dynamiques [78]. Cependant, il reste nécessaire de relier cette approche phénoménologique à des modèles plus rigoureux de mécanique statistique basés sur la frustration et permettant de décrire l'ensemble du ralentissement visqueux. Quelques pas dans cette direction ont été effectués en utilisant des modèles à frustration Coulombienne [71, 72].

2.6 Questions ouvertes

Une avancée récente dans l'étude de la transition vitreuse a été la mise en évidence de l'existence et de la croissance d'une longueur de corrélation lorsque l'on abaisse la température. Que ce soit de manière expérimentale [14, 5] ou numérique [80, 7], on observe une longueur de corrélation dynamique qui croît avec le ralentissement visqueux. L'existence de cette longueur, malgré son extension maximale de l'ordre de 10 diamètres moléculaires à T_g d'après les estimations actuelles, ouvre des perspectives pour une description unifiée de la transition vitreuse. En effet, on pourrait alors s'affranchir

des détails microscopiques des systèmes vitreux via des approches basées sur différentes formes de *coarse-graining*. L'existence et la croissance de cette longueur dans tous les systèmes vitreux est un argument fort en faveur de l'*universalité* de la transition vitreuse, qui pourrait alors être décrite en faisant appel à des concepts et méthodes des phénomènes critiques tels que les lois d'échelles.

L'extension d'une telle longueur de corrélation peut être considérée comme une manifestation de la coopérativité du système. Cependant, le lien précis n'est pas connu [11]. C'est pourquoi il semble important de construire un modèle où la coopérativité du système puisse être analysée et son origine identifiée. Dans l'hypothèse où la coopérativité du système est liée à sa fragilité (une hypothèse souvent avancée), il est nécessaire de pouvoir mettre au point des modèles dans lesquels on puisse faire varier la fragilité de manière contrôlée et sur un domaine important (voire même arbitrairement grand) afin de pouvoir distinguer les changements survenant dans le système lorsque la fragilité varie fortement. Les modèles actuels ne permettent de faire varier la fragilité que de manière marginale [81, 82, 83, 84], ce qui n'est pas suffisant. Ainsi, un modèle minimal capturant les ingrédients principaux intervenant dans la transition vitreuse (à l'image de celui d'EDWARDS-ANDERSON pour les verres de spins) devrait pouvoir au moins reproduire les fragilités mesurées expérimentalement allant des liquides forts tels SiO_2 aux liquides fragiles tels l'orthoterphényl ou bien les polymères fondus qui peuvent présenter des fragilités encore plus importantes.

Un modèle minimal de la transition vitreuse doit également pouvoir permettre de répondre à la question centrale suivante : Existe-t-il une longueur caractéristique qui soit associée au ralentissement visqueux et qui contrôle celui-ci ? Si oui, s'agit-il d'une longueur dynamique ? Bien que l'existence d'une longueur de corrélation dynamique soit établie, notamment via la susceptibilité dynamique à quatre points et une variété d'autres procédures, son unicité reste une question ouverte. De plus, son lien éventuel avec le ralentissement visqueux est encore très obscur. L'existence d'une longueur de corrélation statique associée au ralentissement visqueux est plausible au vu de la démonstration récente [16] du lien nécessaire entre croissance du temps de relaxation et croissance de la corrélation statique *point-to-set* (voir plus haut). Toutefois son interprétation physique en terme de structure du liquide et le lien avec la ou les longueurs(s) de corrélation dynamique(s) sont loin d'être établis. L'existence d'une telle longueur de corrélation statique permettrait en tous les cas de trancher entre les approches théoriques considérant la transition vitreuse comme un phénomène purement dynamique (et donc sans longueur statique pertinente) et les approches considérant le ralentissement visqueux comme la conséquence d'une transition thermodynamique (évitée ou inatteignable). L'étude de ces éventuelles longueurs caractéristiques devraient notamment permettre de mieux saisir le mécanisme à l'origine de la fragilité. Cependant, il reste l'éventualité que l'origine du ralentissement visqueux soit tout autre, sans lien avec ces longueurs caractéristiques qui commencent à être mises en évidence. Afin d'aborder toutes ces interrogations, un modèle permettant d'accéder à plusieurs longueurs caractéristiques dynamiques et/ou statiques serait alors d'un intérêt majeur.

Un dernier point concerne la compatibilité des différentes théories de la transition vitreuse. En effet, on peut se demander si les approches actuelles ne peuvent pas être « unifiées », comme la théorie RFOT a déjà permis de rassembler la théorie des coupes de modes et celle d'ADAM-GIBBS. Les modèles à contraintes cinétiques, le paysage d'énergie libre, la théorie RFOT et les approches basées sur la frustration et une

transition critique évitée sont-elles incompatibles et contradictoires ou correspondent-elles à différentes descriptions d'un même phénomène ? Dans les deux cas, il est nécessaire de pouvoir élaborer un modèle minimal de liquide surfondu sur lequel on puisse tester l'application des différents formalismes théoriques ainsi que la validité des hypothèses sous-jacentes et ainsi établir le lien éventuel entre eux. Ceci constituerait une avancée majeure dans la compréhension de la transition vitreuse et dans l'élaboration d'une description théorique satisfaisante de celle-ci.

Deuxième partie
Modèle et méthode

Dans cette partie nous détaillerons l'introduction d'un modèle de liquide qui a été élaboré dans le but de pouvoir permettre l'étude du rôle de la frustration géométrique dans la transition vitreuse. Ce modèle a également été pensé dans l'optique plus générale de fournir un modèle théorique minimal permettant d'aborder les problèmes actuellement encore ouverts à propos de la transition vitreuse (voir la partie précédente). Plus précisément, nous tenterons d'expliquer la démarche nous ayant conduit à considérer un système plongé dans le plan hyperbolique afin de construire un modèle qui, nous l'espérons, réponde à ces critères.

Le choix d'un espace courbe pour ce modèle a nécessité de développer des formalismes, méthodes et outils adaptés. C'est pourquoi nous aborderons les difficultés techniques rencontrées, qui ont nécessité de généraliser certaines méthodes habituellement utilisées pour les simulations numériques dans des espaces Euclidiens. Une large partie sera par exemple consacrée à la description des conditions aux limites périodiques dans le plan hyperbolique.

Chapitre 3

Introduction du modèle

Comme nous venons de le voir, l'introduction d'un modèle permettant de tester les différentes approches théoriques serait d'un intérêt majeur pour la compréhension de la transition vitreuse. En particulier, aucun modèle microscopique de liquide ne permettait jusqu'à présent d'étudier le lien entre frustration et transition vitreuse. C'est pourquoi une des motivations premières de cette thèse résidait dans l'élaboration d'un modèle microscopique de liquide où la frustration soit clairement identifiée afin de pouvoir étudier son influence sur le ralentissement visqueux. Ce modèle devait également pouvoir permettre de faire varier la fragilité de manière *contrôlée* et d'étudier le lien entre les échelles de longueur statique et dynamique.

Avant de décrire le système à proprement parlé, il est nécessaire de retracer le cheminement ayant conduit à l'introduction d'un tel modèle, en particulier pour le choix de l'espace dans lequel il est plongé.

3.1 Le choix du plan hyperbolique

Le rôle de la frustration dans les systèmes amorphes a d'abord été mis en évidence en considérant l'ordre icosaédrique dans un système tridimensionnel de sphères dures (voir chapitre précédent). Cependant, le caractère fortement frustré de l'ordre icosaédrique dans les liquides atomiques et la complexité de l'espace tridimensionnel ont limité l'étude systématique de la transition vitreuse dans ces systèmes.

Nous allons voir dans ce chapitre comment le choix du plan hyperbolique permet de s'affranchir de plusieurs limitations rencontrées dans le cas tridimensionnel icosaédrique, tout en conservant une frustration comparable, à la fois dans son origine et ses manifestations.

3.1.1 Pourquoi deux dimensions ?

Dans le cas de la transition vitreuse, l'immense majorité des systèmes réels sont tridimensionnels. Il semble ainsi naturel de travailler dans un espace à trois dimensions. Cependant, pour définir un modèle minimal, l'espace à deux dimensions apporte des simplifications notables. En effet, un tel choix permet :

- de définir des défauts topologiques *ponctuels* par rapport à un ordre donné. Ici, il s'agira de l'ordre hexagonal Euclidien, mais de manière plus générale les défauts

topologiques sont définis par rapport à un ordre de référence quantifié par un paramètre d'ordre. Les défauts topologiques correspondent alors aux différents éléments du groupe d'homotopie de l'espace dans lequel évolue le paramètre d'ordre [85]. Comme nous le verrons par la suite, les défauts topologiques vont jouer un rôle primordial dans le système étudié et leur caractère *ponctuel* simplifie toute la physique liée aux défauts. Pour un cristal à trois dimensions, les défauts sont des lignes, ce qui rend leur description relativement complexe [86, 87]. La manière dont ces lignes interagissent n'est pas non plus triviale, car des contraintes topologiques apparaissent, par exemple lorsque deux lignes de défauts se croisent et ne peuvent se franchir^{†1}. A deux dimensions où les défauts sont des points, ces contraintes topologiques sont limitées et chaque défaut peut être assimilé à une charge dont seuls le signe et la valeur peuvent varier.

- une visualisation simplifiée du système. En effet, afin d'explorer le comportement du système et notamment d'étudier sa structure, le caractère bidimensionnel de celui-ci facilite sa visualisation. Cet aspect est encore plus important si l'on anticipe sur le fait que l'on va travailler dans un espace courbe qui sera donc, par essence, beaucoup plus difficile à se représenter^{†2} : toute notre « intuition Euclidienne » est à remodeler. Ainsi, se limiter à un système bidimensionnel permet de ne pas accumuler les difficultés. Les défauts topologiques étant des objets ponctuels, ceci facilite la visualisation de la structure et de la manière dont le système s'ordonne à basse température. Enfin, la simplicité de visualisation est un aspect important dans le développement de nouveaux algorithmes, comme cela a été nécessaire dans cette thèse. L'oeil constitue en effet un outil efficace afin de pouvoir détecter les éventuels problèmes et comportements anormaux survenant lors du développement.
- un traitement analytique simplifié. Comme évoqué précédemment, dans notre cas, les défauts topologiques peuvent être décrits en terme de charges (électriques). Ainsi, par analogie, on peut espérer pouvoir utiliser des méthodes et concepts développés dans le cadre de systèmes de type Coulombien. L'interaction entre défauts ponctuels est également bien plus simple que dans le cas où des contraintes topologiques explicites apparaissent. On peut par exemple décrire cette interaction par un potentiel isotrope, ce qui facilite toute description analytique du système.
- des gains de temps considérables au niveau des simulations car pour une même taille linéaire du système, celui-ci est constitué de beaucoup moins de particules dans le cas bidimensionnel. Or comme nous le verrons par la suite, dans le cas d'un espace courbe, les simulations sont beaucoup plus complexes et donc plus

^{†1}Ces contraintes topologiques supplémentaires engendrent ainsi des comportements riches et complexes comme les tresses, etc.

^{†2}Un espace courbe de dimension d peut parfois être représenté en étant plongé dans l'espace Euclidien de dimension supérieure $d + 1$ (par exemple la sphère à deux dimensions S^2 dans l'espace Euclidien à trois dimensions); quand ce n'est pas le cas, on peut utiliser une projection dans l'espace Euclidien de dimension d qui associe à chaque point de cet espace (ou d'une sous-partie de celui-ci) un point de l'espace courbe (voir le modèle du disque de Poincaré en annexe A). Dans ce dernier cas, la projection ne préserve pas forcément les distances et/ou les angles.

longues que dans un espace Euclidien. De plus, afin d'étudier le comportement vitreux du système, il est nécessaire de simuler celui-ci sur des temps très longs aux basses températures (au moins plusieurs décades entre les temps de relaxation des hautes et basses températures). Ainsi, tout temps de calcul épargné par un nombre de particules plus modeste permet des simulations longues avec des temps de relaxation très importants.

3.1.2 La fusion dans le plan Euclidien

La dimension deux de l'espace joue un rôle particulier pour les transitions de phase dans les systèmes présentant une symétrie continue (modèle XY , etc.). En effet, à deux dimensions et pour de tels systèmes, l'ordre à longue portée habituel ne peut pas exister [88]. La détermination de la nature de l'ordre à basse température et de la transition vers celui-ci a motivé de nombreux travaux, que ce soit pour le modèle XY par KOSTERLIZ et THOULESS [89, 90] ou pour la fusion d'un système atomique par HALPERIN, NELSON [91, 92] et YOUNG [93]. Dans ce dernier cas, si l'on considère un système constitué de disques (interactions isotropes), l'ordre hexagonal est favorisé à basse température. Comme nous allons le voir, les défauts topologiques définis par rapport à cet ordre hexagonal vont jouer un rôle prépondérant dans le passage de la phase désordonnée à la phase de basse température.

Ordre hexagonal, pavage triangulaire et défauts topologiques

Seuls trois pavages réguliers existent dans le plan Euclidien : le pavage carré, le pavage triangulaire et le pavage hexagonal (dual du triangulaire). Ainsi, pour un système composé de particules identiques interagissant de manière isotrope, l'état fondamental doit forcément être parmi les trois pavages énoncés plus haut. Si l'on calcule la densité maximale de chacun de ces pavages pour des disques de diamètre égal, le plus dense est le pavage triangulaire ; l'état fondamental est donc celui correspondant au pavage triangulaire, c'est-à-dire où chaque particule est entourée de six voisins formant un hexagone (voir Fig. 3.1).

Localement, l'ordre privilégié est également hexagonal car si l'on dispose un disque isolé sur le plan (disque rouge dans la figure 3.1) et que l'on rajoute des disques un à un de manière à maximiser la densité, on passe successivement par un triangle équilatéral pour trois particules, à un parallélogramme pour quatre particules et enfin à hexagone pour sept particules. Chacune des ces trois structures constitue une brique de base du pavage triangulaire évoqué dans le paragraphe précédent. Ainsi, si l'on continue la procédure à l'infini, on aboutit à un pavage triangulaire du plan. L'ordre local déterminé par des considérations d'empilement ou d'énergie^{‡3} est donc, dans ce cas, compatible avec l'ordre global.

Le paramètre d'ordre local associé à l'ordre hexagonal peut être défini de la manière suivante : pour une particule i , le paramètre d'ordre associé ψ_6^i est donné par

$$\psi_6^i = \frac{1}{N_v} \sum_{\langle j \rangle} e^{i6\theta_{ij}} \quad (3.1)$$

^{‡3}La maximisation de la densité décrite plus haut correspond à une minimisation de l'énergie d'interaction pour des particules interagissant via un potentiel isotrope attractif.

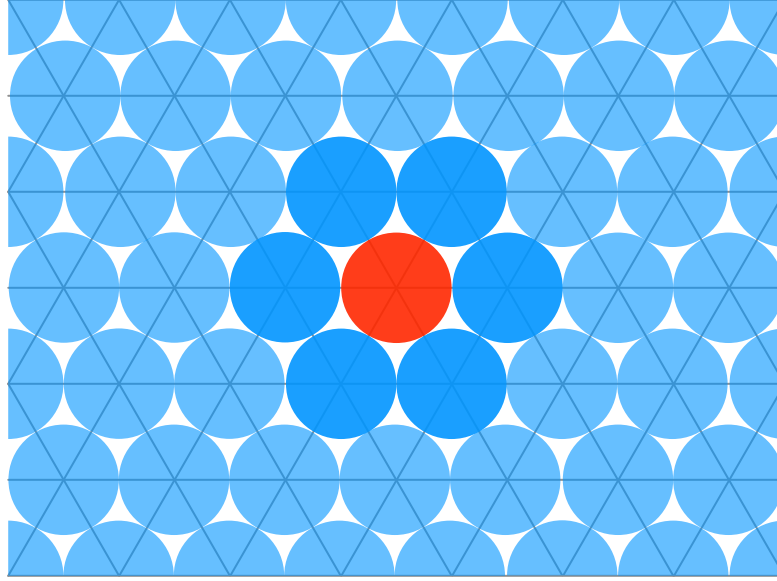


FIGURE 3.1 – Pavage du plan Euclidien par des disques. Le réseau sous-jacent est triangulaire, ce qui correspond à une organisation locale des disques en hexagone comme le montre les disques centraux plus opaques disposés autour du disque central rouge.

où la somme est effectuée sur les N_v premiers voisins de la particule i et θ_{ij} représente l'angle de la liaison entre la particule i et sa voisine j par rapport à un axe de référence. Ce paramètre d'ordre complexe ψ_6^i est de module égal à un lorsque l'ordre est hexagonal autour de la particule i . Sa phase est quant à elle libre et caractérise l'orientation locale des liaisons entre particules. Ainsi, à suffisamment basse température, le paramètre d'ordre est uniquement déterminé par sa phase, ce qui correspond à une situation analogue au modèle XY à deux dimensions où le paramètre d'ordre est également donné par l'angle de chaque spin. Dans les deux cas, l'espace des configurations pour le paramètre d'ordre est constitué par le cercle unité. Le groupe d'homotopie correspondant est \mathbb{Z} [85], ce qui correspond à des défauts topologiques appelés vortex dans le modèle XY et disinclinaisons dans l'ordre orientationnel hexagonal à deux dimensions.

Les disinclinaisons constituent les défauts topologiques élémentaires^{†4} permettant de décrire l'écart au pavage triangulaire parfait dans un solide à deux dimensions. Dans une description continue [58], les disinclinaisons sont des objets quasi-ponctuels, des singularités où le paramètre d'ordre s'annule. Dans une description discrète à base de particules, les disinclinaisons sont attachées à des particules dont le nombre de voisins diffère de 6. En effet, si l'on se réfère à l'équation (3.1), le module de ψ_6^i devient proche de zéro dès que le nombre de voisins diffère de 6. Ainsi, les particules possédant 5 ou 7 voisins « portent » des disinclinaisons de charges topologiques respectivement égales à +1 et -1. Par commodité de langage, nous parlerons alors de disinclinaisons 5 et 7. Des disinclinaisons de charges plus élevées peuvent exister, notamment à haute température et correspondent à des particules dont le nombre des voisins est inférieur à 5 ou supérieur à 7. Cependant l'énergie nécessaire pour créer de tels défauts est

^{†4} dans le sens où ils peuvent s'apparier afin d'engendrer d'autres types de défauts topologiques, comme nous le verrons par la suite.

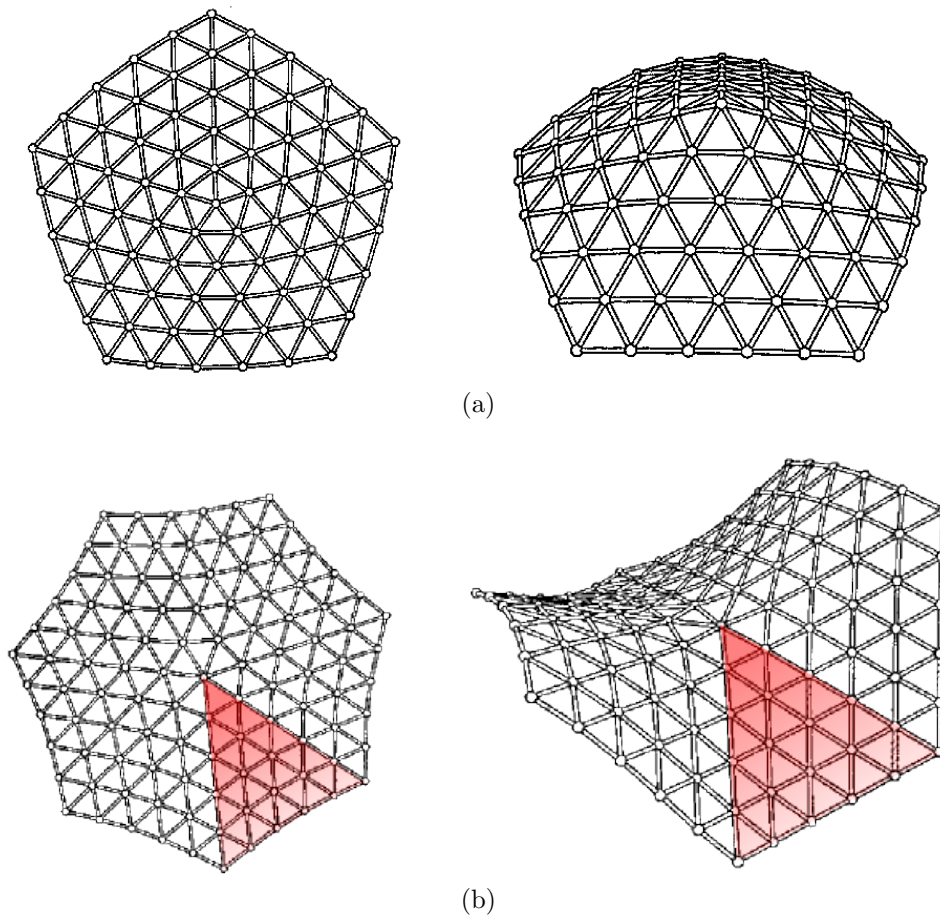


FIGURE 3.2 – Représentation planaire (à gauche) et tridimensionnelle (à droite) d'un pavage hexagonal doté d'une disinclinaison 5 en (a) et 7 en (b). Le secteur angulaire (indiqué en rouge) ajouté au réseau hexagonal en (b) afin d'obtenir une disinclinaison de charge négative possède un angle égal à $\frac{\pi}{3}$. Dans le cas d'une charge positive (a), un secteur angulaire de $\frac{\pi}{3}$ est enlevé au réseau. Le cas tridimensionnel correspond à une membrane pouvant relaxer dans l'espace afin de minimiser son énergie élastique, ce qui met en évidence le lien entre défauts et courbure.

plus importante que pour les disinclinaisons 5 ou 7. Ces dernières constituent donc les excitations de base (en dehors des phonons) dans le solide bidimensionnel.

Les disinclinaisons sont des défauts brisant l'ordre orientationnel (et donc aussi translationnel) du cristal, car elles sont associées à des opérations de rotations. En effet, on peut engendrer une disinclinaison à partir du réseau hexagonal par un processus dit de *VOLTERRA*^{‡5} qui consiste à couper le réseau le long d'une ligne et à ajouter (ou soustraire) un secteur angulaire dont l'angle dépend de la disinclinaison et du réseau ordonné. Pour le réseau hexagonal, il s'agit de secteurs d'angle égal à $\pm\frac{\pi}{3}$, comme on peut le voir sur la figure 3.2. Cette procédure engendrant les disinclinaisons permet également de remarquer que si l'on autorise le réseau plan à se déformer dans une

^{‡5}De manière générale, ce procédé consiste à couper le cristal selon une ligne à deux dimensions et selon un plan à trois dimensions, puis de déplacer les deux bords de la coupure l'un par rapport à l'autre et enfin de recoller le tout en comblant l'espace vacant si nécessaire.

troisième dimension, l'ajout ou la soustraction de matière nécessaire à engendrer les disinclinaisons conduit à un gauchissement de la surface de type selle (courbure négative) ou cône (courbure positive) comme le montrent les figures 3.2a et 3.2b. La charge de chaque disinclinaison correspond à la quantité de courbure qu'elle « contient ». En effet, pour une disinclinaison 5, on enlève un secteur d'angle $\frac{\pi}{3}$, ce qui conduit à une différence d'angle $\theta = \frac{\pi}{3}$ entre un vecteur transporté parallèlement le long de chaque liaison du réseau sur un contour fermé autour de la disinclinaison et ce même vecteur avant transport. Cette différence angulaire est reliée à l'intégrale de la courbure de Gauss dans le domaine délimité par le contour par :

$$\theta = \iint_{\mathcal{D}} K d\sigma, \quad (3.2)$$

où K représente la courbure de Gauss de la surface, ce qui établit le lien entre courbure et charge topologique. Pour des raisons topologiques exprimées dans la relation d'EULER-POINCARÉ, c'est-à-dire pour une surface pavée de triangles et en négligeant les effets de bords (ou en considérant une surface compacte)

$$\frac{N}{2c}(6 - c) = \chi = 2 - 2g, \quad (3.3)$$

où N est le nombre de triangles du pavage, c le nombre moyen de triangles par vertex (la coordinnence moyenne des vertex), χ la caractéristique d'EULER et g le genre de la surface et à cause du lien établi par la relation de Gauss-Bonnet entre topologie et métrique de la surface considérée, c'est-à-dire en négligeant à nouveau les effets de bords (ou en considérant une surface compacte),

$$\iint_{\mathcal{D}} K d\sigma = 2\pi \chi, \quad (3.4)$$

la charge totale des disinclinaisons doit être nulle dans le plan Euclidien^{†6} : c'est l'équivalent du principe d'électronéutralité pour les charges électriques [49].

Deux disinclinaisons de charges opposées peuvent s'apparier afin de former un dipôle qui constitue un nouveau type de défaut appelé dislocation. Les dislocations sont des défauts topologiques brisant uniquement l'ordre translationnel. De manière générale, une dislocation est caractérisée par son vecteur de BURGERS (voir Fig. 3.3) défini comme le déplacement à effectuer pour joindre les deux extrémités d'un circuit dit de BURGERS : ce circuit consiste à effectuer le même déplacement le long des liens du réseau que pour un circuit fermé effectué sur un réseau exempt de défauts. Pour un dipôle de disinclinaisons, le vecteur de BURGERS est perpendiculaire à l'axe de ce dipôle (voir Fig. 3.3).

Ces différents défauts topologiques permettent de décrire l'écart au pavage triangulaire lorsque la température est non-nulle et ils sont au centre de la description théorique de la transition de fusion du « cristal » bidimensionnel.

^{†6}puisque $K = 0$ et, avec des conditions limites périodiques, $\chi = 0$ et $g = 1$. Nous verrons par la suite que cela n'est plus vrai lorsque l'on courbe l'espace.

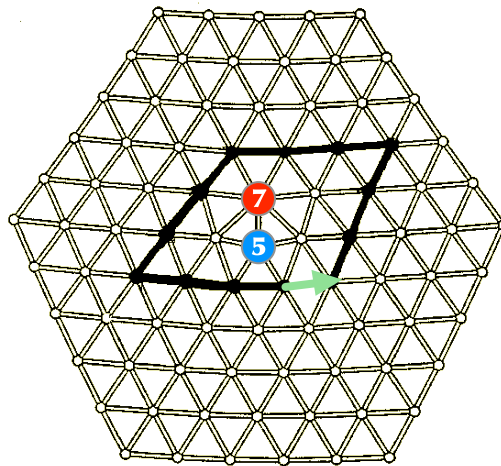


FIGURE 3.3 – Représentation d’un pavage hexagonal plan doté d’une dislocation formée d’un dipôle de disinclinaisons 5 et 7. Le vecteur de BURGERS associé à cette dislocation (le vecteur est indiqué par la flèche verte et défini par le circuit de BURGERS indiqué en gras) est perpendiculaire à l’axe de ce dipôle.

Fusion vers le liquide

Il nous faut tout d’abord rappeler que pour un système bidimensionnel satisfaisant à une symétrie continue, il est impossible d’obtenir d’ordre à longue portée habituel [88, 94]. L’ordre ne peut être qu’à quasi-longue portée, correspondant à une décroissance en loi de puissance des fonctions de corrélations du paramètre d’ordre local caractérisant cet ordre.

Le modèle XY constitue l’exemple le plus simple d’un tel système. Les spins, à deux composantes et de module égal à un, sont libres de varier continûment entre 0 et 2π . Un moyen simple de comprendre l’absence d’ordre à longue portée consiste à considérer une « onde de spin » dont la longueur d’onde est grande par rapport au pas du réseau. Dans ce cas où la différence d’orientation entre deux spins voisins est faible, on peut décrire approximativement l’interaction entre spins par une interaction élastique. L’énergie d’une telle « onde de spin » est alors de l’ordre de $L^d \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2$ pour un système de dimension d , composé de L^{d-1} ondes de spins parallèles dont la longueur d’onde est égale à la taille du système L . Pour $d = 1$, ces « ondes de spin » sont énergétiquement favorisées à la limite thermodynamique et aucun ordre à longue portée n’est possible. Pour $d = 3$, elles sont défavorisées et n’existent pas à la limite thermodynamique, ce qui conduit à une phase ordonnée aux températures suffisamment basses. Le cas bidimensionnel se situe à la limite entre ordre à longue portée et désordre, sans pourtant être dans l’un ou l’autre des cas. Dans le modèle XY , il existe aux températures suffisamment basses un ordre appelé à quasi-longue portée dont la signature est la décroissance asymptotique des fonctions de corrélation en loi de puissance.

KOSTERLIZ et THOULESS ont proposé une théorie décrivant aussi bien les films de liquides superfluides que les supraconducteurs bidimensionnels ou les modèles de type XY [89, 90]. Leur idée de base est que les transitions au sein de ces systèmes sont gouvernées par des défauts topologiques appelés vortex. Ceux-ci brisent l’alignement des spins, même aux grandes distances et correspondent à des singularités au niveau

du paramètre d'ordre. Un vortex isolé possède une énergie $E_v = J\pi \ln(L/a)$ où L est la taille du système, a le pas du réseau et J la constante de couplage. Son entropie étant donnée par $-2k_B T \ln(L/a)$, la compensation entre énergie et entropie prédit une transition pour une température $k_B T_c = \pi J/2$ entre un état sans défauts topologiques et un état où ceux-ci prolifèrent. Ce calcul simple néglige le fait que lorsqu'ils sont appariés en dipôles, les défauts possèdent alors une énergie finie et ils peuvent ainsi être thermiquement créés à toute température. La transition consiste alors plutôt en un appariement des vortex lorsque la température diminue. La théorie de KOSTERLIZ et THOULESS prédit en particulier une transition continue entre une phase à basse température d'ordre à quasi-longue portée et une phase désordonnée à haute température, via l'utilisation de méthodes telles que le groupe de renormalisation. Les différentes prédictions de cette théorie ont été largement confirmées par des expériences et des simulations numériques pour les différents systèmes précédemment cités.

Les systèmes atomiques bidimensionnels sont caractérisés par deux types de défauts topologiques, les dislocations et les disinclinaisons. Ces deux types de défauts correspondent à deux paramètres d'ordre différents associés à l'ordre translationnel et l'ordre orientationnel de liaison, ce qui nécessite d'adapter les idées développées pour le modèle XY . L'idée développée par HALPERIN et NELSON [92], puis indépendamment par YOUNG [93], sur la base des idées de KOSTERLIZ et THOULESS est que la transition de fusion est gouvernée par la dissociation de paires de dislocations correspondant aux excitations du solide bidimensionnel. Les dislocations jouent un rôle analogue à celui des vortex dans le modèle XY . Cependant, les dislocations sont caractérisées par une grandeur vectorielle : le vecteur de BURGERS, tandis que dans le modèle XY , les vortex sont caractérisés par une grandeur scalaire. La description d'un solide bidimensionnel nécessite donc la dérivation d'un Hamiltonien prenant en compte le caractère vectoriel des dislocations et les deux types d'ordre (ou de quasi-ordre) possibles.

La transition ordre-désordre se déroule de la manière suivante :

- Si l'on part d'un solide à température nulle, l'ordre cristallin (pavage triangulaire) est parfait. Au fur et à mesure que la température augmente, des défauts apparaissent sous la forme de paires de dislocations. Le solide possède alors un ordre translationnel à quasi-longue portée. L'ordre orientationnel reste quant à lui à longue portée.
- Une transition de phase continue (similaire à celle du modèle XY) apparaît alors à une certaine température, correspondant à la dissociation des paires de dislocations. On aboutit alors à l'équivalent d'un « gaz » de dislocations libres brisant totalement l'ordre translationnel. La dissociation des paires de dislocations entraîne également le passage d'un ordre à longue portée à un ordre à quasi-longue portée pour les corrélations orientationnelles. Cette phase est appelée phase hexatique. Le système n'est cependant toujours pas isotrope. C'est pourquoi il existe une seconde transition liée à la dissociation des dislocations (qui sont des paires de disinclinaisons).
- Une seconde transition également continue, similaire à la précédente, apparaît pour une température supérieure à la première, mais toutefois très proche en valeur relative (souvent de l'ordre de 5%). Les dislocations se dissocient^{‡7} pour

^{‡7}Cette dissociation est favorisée par l'effet d'écrantage de l'interaction entre disinclinaisons, induit

former des disinclinaisons libres, entraînant alors la brisure complète de l'ordre orientationnel de la phase hexatique. Le fluide obtenu est ainsi totalement isotrope.

De très nombreuses simulations [95] ont été effectuées afin de trancher entre le scénario KTHNY d'une transition continue avec l'existence d'une phase hexatique et celui d'une transition unique du premier ordre comme dans les systèmes tridimensionnels. Cependant, d'un point de vue numérique, il est très difficile de différencier une transition faiblement du premier ordre d'une transition continue, notamment à cause des effets de taille finie atténuant toutes les discontinuités. Pour ce qui est des expériences [95], l'incertitude est toute aussi grande. Il est en effet très difficile de rendre un système bidimensionnel et de s'affranchir des effets dus aux substrats.

Même si les résultats expérimentaux et numériques ne reproduisent pas toujours les prédictions de la théorie KTHNY en détail, de nombreuses observations récentes sont en faveur de cette théorie. En particulier, l'existence d'une phase hexatique à la transition ordre-désordre semble acquise, à la fois numériquement [96, 97] et dans certains systèmes expérimentaux [98].

Il est possible que le passage d'un scénario de type KTHNY à celui d'une transition faiblement du premier ordre s'effectue en fonction de l'énergie de coeur des défauts topologiques [95]. Celle-ci dépendant des détails microscopiques de chaque système, cela pourrait expliquer la difficulté à trancher entre les différents scénarios de la fusion bidimensionnelle. Nous retenons pour la suite de ce travail que la fusion/« cristallisation » à deux dimensions, qu'elle soit faiblement de premier ordre ou via deux transitions continues, est caractérisée par une longueur de corrélation qui si elle ne diverge pas, peut être très grande.

3.1.3 Espaces courbes et frustration

Comme nous venons de le voir, dans le plan Euclidien l'ordre local et l'ordre à longue (ou quasi-longue) portée sont tous deux hexagonaux : le système n'est donc pas frustré. Un liquide bidimensionnel fait de particules identiques interagissant via un potentiel isotrope ne pourra jamais être surfondu, car le système cristallisera toujours à la température de fusion étant donné le caractère continu ou faiblement de premier ordre de la transition de phase séparant le « cristal » du liquide. Si le liquide ne peut être surfondu, l'obtention d'une phase vitreuse à basse température est alors exclue.

Pour obtenir un verre à deux dimensions, il faut donc trouver des systèmes :

- soit présentant une transition fortement du premier ordre entre la phase liquide et la phase ordonnée afin de pouvoir surfondre le liquide (qui est alors métastable) et ainsi obtenir un verre à partir de la phase surfondue ;
- soit ne présentant aucune transition vers une phase ordonnée. Ainsi, la phase de basse température thermodynamiquement stable sera directement un solide amorphe, étant donné l'absence de cristal.

Une première manière d'éviter la cristallisation consiste à considérer un système fait de particules différentes, par exemple un système bidisperse [2, 99, 100] (deux tailles

par les dislocations environnantes.

de particules différentes) ou polydisperse [101, 102, 103] (la distribution en taille des particules est continue, généralement gaussienne). Dans le premier cas, il est nécessaire de régler finement le rapport des tailles et la proportion de particules de chaque type afin de trouver un régime où l'on évite la démixtion du mélange, ralentissant ainsi considérablement la formation du cristal. La polydispersité permet, au delà d'un certain seuil [101], de supprimer la cristallisation. Afin d'éviter celle-ci, il est également possible de modifier l'interaction entre particules en la rendant directionnelle. Ainsi, en ajoutant un terme angulaire adéquat au potentiel d'interaction, on peut ralentir la cristallisation et obtenir sur le temps de simulation un verre monodisperse bidimensionnel [104].

La principale lacune de ces méthodes visant à éviter la cristallisation réside dans le fait que les ordres locaux et/ou globaux ne sont pas ou mal définis (même si des avancées dans l'étude de l'ordre local ont été effectuées pour certains systèmes bidisperses tridimensionnels [105]). Afin de trouver un modèle de liquide frustré dans lequel la frustration est identifiable et contrôlable, il est nécessaire que celui-ci ne cristallise pas à basse température, mais il faut également pouvoir clairement identifier les ordres locaux et globaux afin d'étudier leur compatibilité. Une autre lacune de ces modèles est que la fragilité (voir le chapitre 2) ne varie que de manière marginale.

Les critères nécessaires à l'étude du rôle de la frustration dans la transition vitreuse se résument pour nous de la manière suivante :

- un ordre local clairement identifié,
- l'impossibilité d'étendre cet ordre local à tout le système fondée sur des arguments théoriques et appuyée par des simulations numériques et/ou des expériences,
- une caractérisation de l'écart à l'ordre non frustré, notamment afin de pouvoir définir de manière rigoureuse une longueur de frustration, correspondant à l'extension de l'ordre local.

L'intérêt d'un système monodisperse de particules isotropes est que le premier et le troisième points sont naturellement satisfaits car l'ordre local est hexagonal et que tout écart à l'ordre « cristallin » hexagonal ou à l'ordre hexatique peut être caractérisé via les défauts topologiques que sont les disinclinisons (si l'on néglige les défauts de type interstitiel et lacune).

Afin d'éviter la transition de cristallisation présente dans un liquide monodisperse de particules isotropes dans le plan Euclidien, il faut trouver un moyen d'induire des défauts topologiques supplémentaires (dislocations ou disinclinisons) aux températures où le système a tendance à cristalliser. Les dislocations sont des défauts pouvant provenir de l'excitation thermique, mais aussi de conditions aux limites mal adaptées à l'ordre cristallin ou encore d'un cisaillement. Cependant, dans tous ces cas, cela ne permet pas d'engendrer des dislocations pour un système à la limite thermodynamique, à l'équilibre et à toute température. Pour ce qui est des disinclinisons, elles peuvent également provenir de l'excitation thermique, mais il existe aussi un autre mécanisme permettant de produire une densité de disinclinisons (du même signe) en excès pour toute température, permettant ainsi d'éviter la cristallisation : courber l'espace. L'électroneutralité entre disinclinisons dans le plan Euclidien provient des relations d'EULER-POINCARÉ et GAUSS-BONNET (voir plus haut). Nous avons aussi vu qu'une disinclinison peut être vue comme une charge « de courbure », ce qui implique qu'un excès d'un type de

défauts correspond alors à un espace dont la courbure est fixée par la densité de disinclinisations en excès. Pour un espace de courbure $K = \pm\kappa^2$, la densité de disinclinisations en excès $n_{disinclinisations}$ est donnée par :

$$n_{disinclinisations} = \frac{3\kappa^2}{\pi}. \quad (3.5)$$

et le signe de la charge topologique des disinclinisations en excès correspond au signe de la courbure gaussienne de l'espace considéré. Courber l'espace permet donc d'éviter la cristallisation observée dans l'espace Euclidien^{†8}. Cette idée d'utiliser la courbure de l'espace a d'abord été développée par D. NELSON il y a une trentaine d'années [106]. Le raisonnement sous-jacent était que l'ordre hexagonal frustré dans le plan hyperbolique est l'analogue de l'ordre icosaédrique frustré dans l'espace Euclidien tridimensionnel (voir la figure 3.4), ordre présent notamment dans les verres métalliques. Peu de résultats concrets ont cependant été obtenus pour ce qui concerne la transition vitreuse à cause notamment de la difficulté de mettre en place des simulations numériques permettant l'étude de la dynamique de tels systèmes plongés dans des espaces courbes.

L'avantage de se placer dans un espace courbe ne se limite pas à éviter la transition de cristallisation Euclidienne. Le fait de courber l'espace permet de frustrer le système de manière clairement identifiée et surtout contrôlée. En effet, dans la limite d'un faible rapport entre le diamètre σ des particules et le rayon de courbure κ^{-1} de l'espace, le système reste localement similaire à son analogue Euclidien ; l'ordre local reste donc hexagonal. Cependant, quelque soit la valeur de ce rapport, le pavage triangulaire n'est plus possible, et ceci indépendamment du signe de la courbure de l'espace. L'ordre hexagonal local ne peut pas s'étendre à l'ensemble du système, même aux températures les plus basses et le système est frustré. L'intensité de cette frustration est alors inversement proportionnelle à l'extension maximale de l'ordre local qui sera de l'ordre de la distance moyenne entre défauts irréductibles en excès, c'est-à-dire du rayon de courbure. Le paramètre caractérisant la frustration est donc dans ce cas la ratio diamètre/rayon de courbure $\kappa\sigma$ et κ^{-1} peut être considéré comme la longueur intrinsèque de frustration liée à l'extension maximale de l'ordre local.

A deux dimensions, les deux espaces courbes les plus simples, car de courbure constante, sont la sphère S^2 possédant une courbure gaussienne positive et le plan hyperbolique H^2 de courbure gaussienne négative. Ces deux espaces permettent d'éviter la cristallisation ; cependant, ils diffèrent par le fait que l'un est fini (la sphère) alors que l'autre est infini (le plan hyperbolique). Pour un modèle de liquide permettant de dégager des concepts et des résultats applicables aux systèmes physiques réels macroscopiques, il est primordial de pouvoir considérer la limite thermodynamique. Ceci est impossible pour un modèle sur la sphère. En effet, si l'on veut faire tendre le nombre de particules vers l'infini, il faut alors augmenter le rayon de la sphère, ce qui entraîne, à densité de particules constantes, une variation de la frustration et revient à faire tendre la sphère vers le plan Euclidien dans lequel le système n'est alors pas frustré. A l'inverse, le plan hyperbolique étant infini, il est alors possible de prendre la limite thermodynamique à densité et frustration fixée.

^{†8}Nous verrons plus loin qu'il est par ailleurs nécessaire de ne pas trop courber l'espace pour ne pas modifier l'ordre local et induire un nouveau type de cristallisation. De même, il reste possible qu'à très basse température se forme un « cristal de défauts » analogue aux phases de FRANK-KASPER des verres métalliques [66, 67, 49].

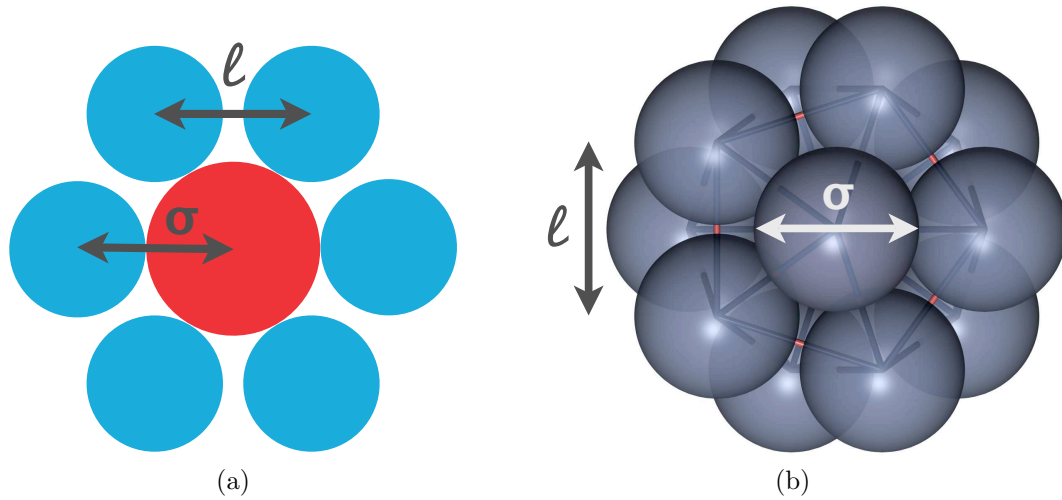


FIGURE 3.4 – (a) Ordre local dans le plan hyperbolique H^2 de courbure négative (représenté dans le disque de POINCARÉ). La métrique entraîne un espacement des disques externes qui ne sont alors plus jointifs. Ce phénomène, associé à la frustration géométrique, est l’analogue de l’ordre icosaédrique dans un système atomique dans l’espace Euclidien à trois dimensions (b). Dans ce cas également, la distance entre sphères externes est légèrement plus grande que celle avec la sphère centrale ($\ell > \sigma$).

Cependant, la définition de la limite thermodynamique est assez subtile dans le plan hyperbolique. Dans un espace Euclidien, prendre la limite thermodynamique consiste à faire tendre vers l’infini la taille d’un système à densité fixée. Pour tout système fini, il faut définir des conditions aux limites, mais dans tous les cas (conditions aux limites ouvertes, fermées ou périodiques), les effets relatifs de surfaces disparaissent à la limite thermodynamique et seuls les effets de volumes subsistent : quelle que soit la dimension de l’espace, $\frac{S}{V} \sim \frac{1}{L}$, où S représente la surface du système, V son volume et L sa dimension linéaire. Au contraire, dans le cas du plan hyperbolique, lorsque la taille du système tend vers l’infini, on a (voir Annexe A) : $\frac{S}{V} \underset{L \rightarrow \infty}{\sim} 1$. Ainsi, dans le plan hyperbolique, les effets de surface sont toujours comparables aux effets en volume et ceci quelle que soit la taille du système considéré. Afin de s’affranchir des effets de surface, il est nécessaire de considérer des conditions aux limites périodiques. Celles-ci induisent tout de même des corrélations supplémentaires sur une distance de l’ordre de la taille du système, qui disparaissent lorsque l’on se place dans la limite thermodynamique. Dans toute la suite, prendre la limite thermodynamique dans le plan hyperbolique sous-entendra considérer un système doté de conditions aux limites périodiques et de faire tendre la taille de ce système vers l’infini. Nous verrons dans le chapitre suivant comment généraliser les conditions aux limites périodiques Euclidiennes au plan hyperbolique. On peut noter que d’autres manières de prendre la limite thermodynamique sont possibles, mais les effets de surface ne pourront alors pas être négligés, même pour un système de taille infinie. Nous mettons au contraire l’accent sur les seuls effets en volume qui sont pertinents pour décrire les liquides surfondus réels.

Le plan hyperbolique semble ainsi constituer l’espace courbe bidimensionnel adapté à la construction d’un modèle permettant l’étude du lien entre la frustration et la

transition vitreuse. La métrique hyperbolique peut être définie de la manière suivante, en coordonnées polaires (r, ϕ) :

$$ds^2 = dr^2 + \left(\frac{\sinh(\kappa r)}{\kappa} \right)^2 d\phi^2, \quad (3.6)$$

où κ^{-1} représente le « rayon de courbure » du plan hyperbolique, dont la courbure gaussienne K est donnée par $K = -\kappa^2$. Cette métrique induit de nombreuses propriétés géométriques que l'on ne retrouve pas dans le cas du plan Euclidien ou même de la sphère S^2 , comme le nombre infini de pavages possibles sur ce plan^{‡9}. Si le rapport entre le rayon des particules et le rayon de courbure de l'espace tend vers zéro, on retrouve le plan Euclidien et donc un ordre local hexagonal. Si la frustration est non nulle, cet ordre est perturbé et la métrique hyperbolique « ouvre des brèches » dans l'arrangement hexagonal local, comme représenté dans la figure 3.4, de manière à ce que les particules externes ne soient plus jointives. La distance ℓ entre les centres des premiers voisins est alors supérieure à la longueur σ entre les premiers voisins et la particule centrale. Elle est donnée, dans le cas d'un arrangement hexagonal, par la relation suivante :

$$\ell = \kappa^{-1} \cosh^{-1} \left(1 + \sinh^2(\kappa\sigma) \left(1 - \cos \left(\frac{\pi}{3} \right) \right) \right) > \sigma. \quad (3.7)$$

On remarque que lorsque $\kappa\sigma$ augmente, la différence entre ℓ et σ augmente également. Ainsi, pour un rayon de courbure κ^{-1} suffisamment petit par rapport à σ , il est possible d'insérer une septième particule autour de la particule centrale et l'ordre local devient ainsi heptagonal. De même, si l'on continue à augmenter κ , on pourra insérer d'autres particules afin d'obtenir des structures à 8, 9, etc. voisins. La courbure κ_n correspondant à chacun de ces cas remarquables à n voisins ($n > 6$) est donné par la relation suivante :

$$\kappa_n \sigma = 2 \cosh^{-1} \left(\frac{1}{2 \sin \left(\frac{\pi}{n} \right)} \right). \quad (3.8)$$

On peut ajouter que dans chacun de ces cas, l'ordre local peut se propager à l'ensemble du système afin de former un pavage régulier $\{3, n\}$ du plan hyperbolique^{‡10}, ce qui rend le système non frustré pour cet ensemble discret $\{\kappa_n; n > 6\}$ (ce raisonnement est valable stricto sensu pour des disques durs et doit être un peu modifié pour des atomes). L'étude de la cristallisation pour ces valeurs $\kappa_n \sigma$ ne sera pas entreprise dans cette thèse, étant donné que nous nous intéressons ici à la physique des frustrations faibles ($\kappa\sigma \ll 1$) pour lesquelles l'ordre local reste hexagonal.

3.2 Le liquide modèle

Comme nous venons de le voir, l'utilisation du plan hyperbolique permet de construire un modèle microscopique où la frustration est explicite. L'idée de courber l'espace pour

^{‡9}voir le chapitre suivant sur les conditions aux limites périodiques où les pavages du plan hyperbolique jouent un rôle important dans la construction de celles-ci.

^{‡10}voir le chapitre suivant sur les conditions aux limites périodiques pour une description détaillée des pavages du plan hyperbolique et de la notation utilisée ici.

frustrer le système et ainsi étudier la transition vitreuse est due à NELSON [107, 106]. Une première étude a consisté à étudier des empilements dans le plan hyperbolique [106] afin d'essayer de caractériser les propriétés statiques de la phase « amorphe » obtenue en frustrant le système Euclidien. Cependant, aucune étude d'un liquide à l'équilibre, en particulier aucune étude de la dynamique de relaxation, n'a été effectuée. De telles études sont primordiales dans l'étude de la transition vitreuse. L'objet de cette thèse est notamment de mener à bien l'étude des propriétés dynamiques d'un liquide plongé dans le plan hyperbolique. Un des intérêts principaux du modèle que nous allons décrire réside dans le fait que son équivalent non frustré, c'est-à-dire dans le plan Euclidien, a déjà largement été étudié [95], ce qui permet d'avoir un modèle de référence dont le comportement a déjà été caractérisé, que ce soit au niveau de la dynamique ou de la thermodynamique.

3.2.1 Description

Le système considéré est constitué de particules ponctuelles et identiques plongées dans le plan hyperbolique (voir l'annexe A) et interagissant via le potentiel de LENNARD-JONES :

$$U(s) = 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{s} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{s} \right)^6 \right) \quad (3.9)$$

où s représente la distance hyperbolique entre les deux particules, σ la portée caractéristique du potentiel et ϵ le minimum du potentiel. Le potentiel est de plus tronqué à une distance de $2,5\sigma$ (voir annexe D). Les raisons du choix de ce potentiel sont diverses, mais on peut énumérer les principales :

- sa nature monodisperse qui facilite la détermination de l'ordre local et l'identification des défauts topologiques par rapport aux mélanges habituellement utilisés dans le cadre des études numériques de la transition vitreuse. L'originalité ici est de former un verre avec un liquide monoatomique bidimensionnel.
- son caractère isotrope qui conduit à un ordre local hexagonal et qui permet une analyse en terme de défauts topologiques de la structure du système (voir section précédente). De plus, l'isotropie des interactions est adaptée à la description de systèmes réels de type liquide moléculaire, colloïdes, etc. qui la plupart du temps sont des verres fragiles (contrairement aux verres dits forts présentant souvent des liaisons covalentes, fortement directionnelles, comme la silice).
- le modèle de LENNARD-JONES est un paradigme de la physique des liquides qui a été l'objet de nombreuses études.

Ce potentiel introduit une première longueur caractéristique dans le modèle : σ que l'on peut se représenter comme le diamètre d'une particule. Or, le fait de travailler dans le plan hyperbolique introduit une seconde longueur caractéristique κ^{-1} que l'on peut considérer comme le rayon de courbure. Comme nous aurons l'occasion de le voir par la suite, toute la physique dans le plan hyperbolique s'organise autour de cette longueur caractéristique intrinsèque à l'espace. Ainsi le modèle n'est pas doté d'une seule longueur caractéristique comme dans le plan Euclidien mais de deux, ce qui enrichit la physique du système.

Afin de pouvoir étudier la dynamique de ce système, nous avons développé un algorithme symplectique de Dynamique Moléculaire permettant d'intégrer temporellement les équations du mouvement. En effet, l'utilisation d'une dynamique de type MONTE-CARLO [108] capture seulement partiellement la dynamique réelle du système et de nombreux effets ne peuvent être reproduits par une telle dynamique. Toutes les particules étant identiques, elles possèdent la même masse m , la même taille σ et la même énergie d'interaction typique ϵ ; on peut ainsi définir un unique temps caractéristique τ commun à l'ensemble des particules :

$$\tau = \sigma \sqrt{\frac{m}{\epsilon}}. \quad (3.10)$$

Ce temps « élémentaire », lié à la période de vibration dans le puits du potentiel, représente le temps microscopique de notre modèle et constituera l'unité temporelle par la suite^{†11}.

Le système est doté de conditions aux limites périodiques afin de permettre de s'affranchir des effets de surface et ainsi de pouvoir définir une limite thermodynamique, comme nous l'avons vu précédemment. Cependant, comme nous le détaillerons dans le chapitre suivant, il existe une infinité de conditions aux limites périodiques possibles et changer la taille du système oblige à changer de conditions aux limites périodiques (changement de la symétrie de la cellule de base, de la manière d'apparier les faces de cette cellule,...). De plus, les aires accessibles pour la cellule contenant le système forment un ensemble infini mais *dénombrable*. En particulier, toute étude en taille finie ne pourra s'effectuer que pour un ensemble discret de nombres de particules. Ceci n'est pas pénalisant, mais il est important de le mentionner afin de bien se familiariser avec les particularités liées à la métrique hyperbolique. Dans cette thèse, deux conditions aux limites différentes ont été utilisées avec pour cellule de base soit un octogone, soit un 14-gone, qui seront détaillées dans le chapitre suivant. D'autres conditions aux limites périodiques plus complexes^{†12} ont été expérimentées, mais le nombre de particules correspondant étaient alors beaucoup trop important, ce qui rendait les simulations numériques de Dynamique Moléculaire déraisonnablement longues.

Le plan hyperbolique ne pouvant être directement plongé dans l'espace Euclidien à trois dimensions, il est nécessaire d'utiliser une représentation permettant sa visualisation. Parmi toutes les projections possibles du plan hyperbolique sur le plan Euclidien, une seule sera utilisée dans toute la suite. Il s'agit du disque de POINCARÉ, représentation conforme (c'est-à-dire qui conserve les angles, mais pas les distances) du plan hyperbolique qui est détaillée dans l'annexe A. Comme nous le verrons dans le chapitre 5, cette représentation facilite les simulations numériques, dont les algorithmes sont écrits directement dans la métrique du disque de POINCARÉ. La représentation n'influe bien sûr pas sur la physique du système, mais dans notre cas elle joue un rôle primordial dans l'implémentation des outils permettant l'étude de ce système.

La figure 3.5 représente de manière schématique l'influence de la métrique du disque de POINCARÉ sur la taille apparente des particules et montre également les spécificités

^{†11}Dans les liquides moléculaires, l'ordre de grandeur de ce temps microscopique est de 10^{-12} secondes.

^{†12}c'est-à-dire avec une cellule élémentaire d'aire plus grande et donc avec des polygones comportant plus de faces. En pratique, j'ai essayé des polygones possédant jusqu'à 40 faces.

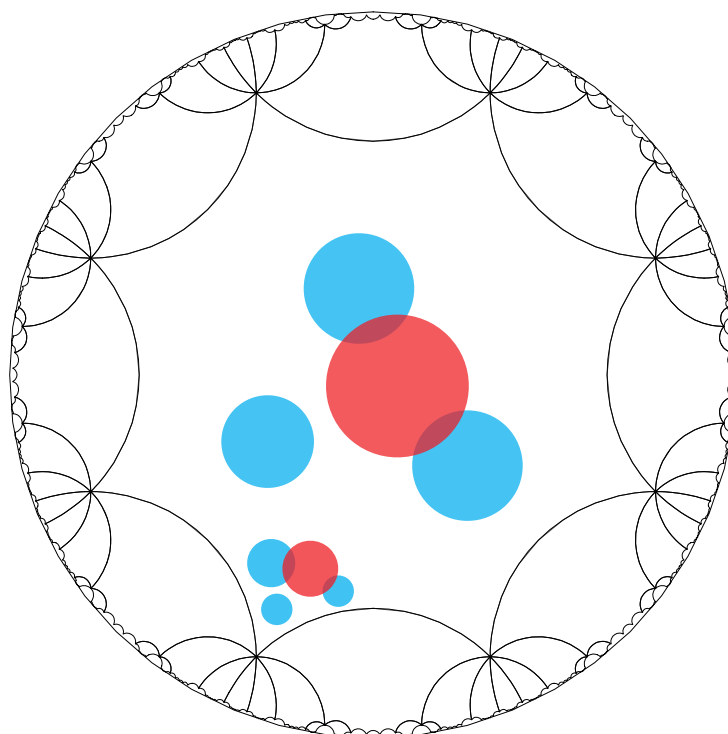


FIGURE 3.5 – Représentation schématique de l'influence de la métrique du disque de POINCARÉ sur la taille apparente de particules identiques translitées vers la périphérie du disque. Les particules représentées sont contenues dans la cellule de base (un octogone) du pavage $\{8,8\}$ (voir le chapitre suivant) ici représenté et montrant la spécificité des géodésiques dans cette représentation. Celles-ci sont constituées des arcs de cercles perpendiculaires au cercle correspondant à la frontière extérieure du disque de Poincaré. Lorsqu'elles passent par l'origine, ces géodésiques sont également des diamètres.

des géodésiques dans cette représentation, dont certaines seront d'un grand intérêt par la suite (voir la partie 5.1.1).

3.2.2 Paramètres de contrôle

L'étude du système que nous venons d'introduire passe tout d'abord par une exploration de l'espace des paramètres afin de pouvoir déterminer la région de cet espace permettant d'obtenir un liquide visqueux et autorisant donc l'étude de la transition vitreuse.

Les principaux paramètres que nous ferons varier dans ce modèle sont au nombre de trois : la frustration, la température et la densité.

Frustration (courbure)

Ce modèle ayant été construit pour pouvoir étudier l'influence de la frustration sur les propriétés des liquides surfondus, il est important de pouvoir faire varier la frustration du système. La frustration correspond à l'impossibilité de pouvoir étendre l'ordre local à l'ensemble de l'espace. Dans notre modèle, c'est la courbure de l'espace qui interdit le pavage du plan par l'ordre local en induisant des défauts topologiques irréductibles. La courbure contrôle donc la frustration. Les défauts topologiques possèdent une densité liée à la courbure de l'espace (voir l'équation (3.5)) telle que chaque défaut en excès est situé en moyenne à une distance κ^{-1} des défauts voisins : κ^{-1} est donc une mesure de la longueur caractéristique associée à la frustration. Plus précisément, c'est le ratio $\kappa\sigma$ entre la taille des particules σ et le rayon de courbure κ^{-1} qui va permettre de quantifier l'écart au cas Euclidien (correspondant à un rayon de courbure infini) et la frustration. L'inverse de ce ratio $1/\kappa\sigma$ s'interprète comme la valeur adimensionnée de la longueur intrinsèque de frustration du système.

Pour faire varier la frustration du système, on peut donc soit changer la courbure de l'espace à taille de particule fixe, soit changer la taille des particules à courbure de l'espace inchangée. Pour des raisons pratiques dans l'implémentation des simulations^{‡13}, le plan hyperbolique possédera toujours dans cette thèse une courbure égale à 1 et les particules verront leur diamètre varier afin d'explorer différentes valeurs du paramètre de frustration $\kappa\sigma$.

Comme nous l'avons dit précédemment, le régime qui va nous intéresser pour l'étude de la transition vitreuse se situe pour des frustrations assez faibles pour que l'ordre local reste hexagonal. Ce sont les faibles frustrations^{‡14} qui vont permettre de conserver un ordre local hexagonal tout en évitant la cristallisation. Cela impose de choisir $\kappa\sigma \ll \kappa\sigma_7$ où $\kappa\sigma_7$ correspond à un pavage heptagonal du plan hyperbolique. Dans la pratique, nous ferons varier $\kappa\sigma$ entre 0,02 pour le système le moins frustré et 0,2 pour le système le plus frustré. Ceci correspond respectivement à des distances inter-défauts intrinsèques de 50 et 5 diamètres de particules. La taille de la cellule élémentaire des conditions aux limites périodiques ne pouvant être diminuée car l'octogone utilisé comme cellule possède déjà l'aire accessible minimale (voir chapitre 4), faire tendre la frustration vers zéro oblige à utiliser des systèmes dont le nombre de particules est très grand. En pratique, dans les simulations numériques, le nombre de particules a été porté jusqu'à

^{‡13}Il est plus simple de changer uniquement le potentiel d'interaction entre particules que toute la métrique de l'espace, notamment pour les conditions aux limites périodiques, les calculs de distances,...

^{‡14}Et même la limite $\kappa\sigma \rightarrow 0$ comme nous le verrons par la suite.

26736 pour $\kappa\sigma = 0,02$. Ainsi, la valeur inférieure du régime de frustration exploré est uniquement liée aux limitations techniques actuelles

Température

Afin d'étudier le ralentissement de la dynamique dans le liquide modèle, les simulations numériques seront menées de la manière suivante : le système est d'abord porté à haute température afin de l'équilibrer rapidement, puis la température va être abaissée par petits pas successifs^{†15}, jusqu'à passer en dessous de la température de cristallisation $T^*(\rho)$, déterminée pour chaque densité par des simulations du système correspondant dans le plan Euclidien (T^* augmente avec ρ). La majeure partie de cette thèse sera consacrée à caractériser le comportement du système en dessous de cette température T^* et la possible formation d'un verre par refroidissement. La température est partout exprimée en unités ϵ du potentiel de LENNARD-JONES.

Densité

Le système étant composé de N particules placées dans une région d'aire S délimitée par les conditions aux limites périodiques, on peut définir la densité ρ comme étant égale à N/S . Cependant, il est plus utile de travailler avec une densité adimensionnée. Dans le plan Euclidien, cette densité adimensionnée s'exprime comme :

$$\rho = \frac{N\sigma^2}{S} \quad (3.11)$$

avec σ le diamètre des particules. Dans le plan hyperbolique, l'expression de cette densité adimensionnée change car la surface d'une particule n'est plus proportionnelle à σ^2 . Ainsi, on obtient :

$$\rho = \frac{16N \sinh^2\left(\frac{\kappa\sigma}{4}\right)}{S}. \quad (3.12)$$

En prenant la limite $\kappa\sigma \rightarrow 0$, on retrouve bien l'expression Euclidienne (3.11), qui d'ailleurs diffère peu de l'hyperbolique dans le régime de frustration étudié dans cette thèse ($\kappa\sigma \leq 0,2$).

Les densités explorées vont d'un système dilué (pour l'étude de la diffusion notamment) jusqu'à des systèmes denses ($\rho = 0,91$). L'influence de la densité sur les différentes observables sera discuté dans la partie 3.2.2, mais il est important de noter que pour l'étude du liquide, ρ ne pourra être inférieur à 0,85 environ car un phénomène de séparation de phase apparaît aux basses températures dès que $\rho < \rho_{seuil} \simeq 0,85$. En effet, des « bulles » stables et mobiles apparaissent alors et viennent perturber le système (voir figure 3.6). L'origine de cet effet nous échappe mais on peut noter que ce phénomène apparaît également dans les simulations euclidiennes que nous avons menées à la même densité (voir aussi [95]).

En résumé, la figure 3.7 montre la région de l'espace des paramètres explorée lors des simulations numériques du système.

^{†15}Chaque étape consiste en une trempe du système par renormalisation des vitesses des particules suivi d'une phase d'équilibration.

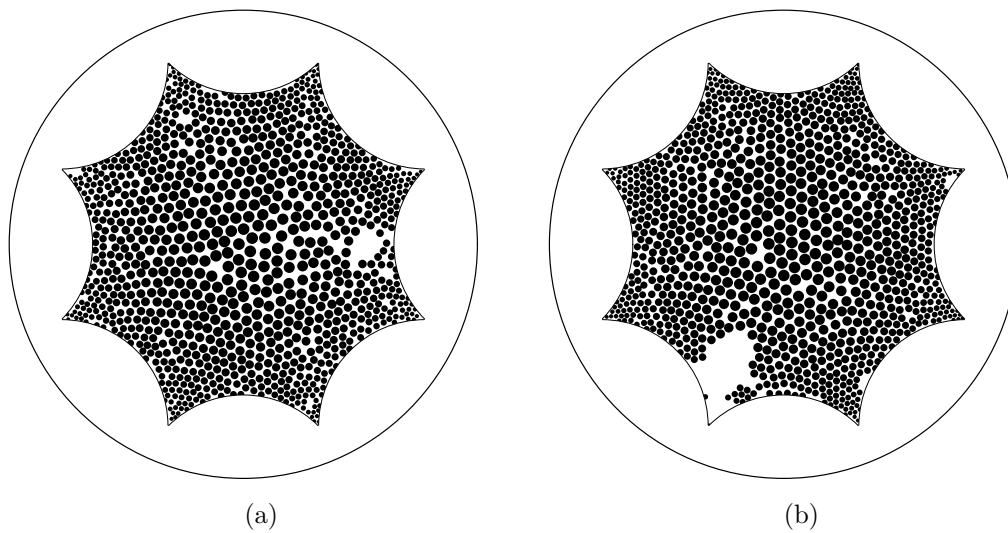


FIGURE 3.6 – Modèle de LENNARD-JONES de liquide atomique plongé dans le plan hyperbolique (représenté via le disque de POINCARÉ) et doté de conditions aux limites octogonales. La densité est égale à 0,794 et la température à 0,343 en (a) et 0,295 en (b). On note l'apparition à cette densité de lacunes importantes dont la surface croit lorsque la température diminue (le système étant homogène à haute température). Il s'agit probablement d'une séparation de phase.

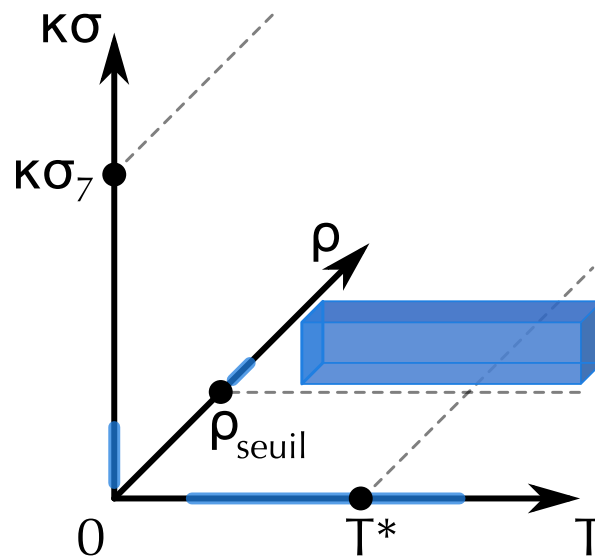


FIGURE 3.7 – Espace des paramètres et région explorée dans les simulations (en bleu) : $\rho \geq \rho_{seuil}$, $\kappa\sigma_7 \gg \kappa\sigma > 0$ et T de part et d'autre de T^* . La frustration $\kappa\sigma_7$ correspond à un pavage heptagonal du plan hyperbolique, ρ_{seuil} à la densité en deçà de laquelle le système n'est plus homogène et T^* à la température de cristallisation dans le plan Euclidien.

Chapitre 4

Conditions aux limites périodiques dans le plan hyperbolique

De par son utilisation dans de nombreuses branches de la physique, le concept de conditions aux limites périodiques est devenu familier à de nombreux physiciens, en particulier dans le domaine de la physique statistique où l'usage de telles conditions est souvent nécessaire pour les simulations numériques. Afin de généraliser les conditions aux limites périodiques connues dans le cas d'un espace euclidien au cas du plan hyperbolique, il est nécessaire de revenir aux fondements mathématiques. Néanmoins, nous nous efforcerons de limiter le formalisme à son strict nécessaire, afin de faciliter l'accès aux notions introduites tout au long du texte.

Les conditions aux limites périodiques interviennent dans de nombreux domaines de la physique, allant de la cosmologie à la physique quantique en passant par la physique statistique. Ceci montre leur grand intérêt pratique en physique, ainsi qu'une certaine universalité des besoins auxquels elles permettent de répondre. Les conditions aux limites périodiques sont principalement utilisées dans trois buts distincts :

- Tout d'abord, les conditions aux limites périodiques sont utiles dans les simulations numériques, afin de pouvoir décrire le comportement en volume de modèles macroscopiques via des systèmes de taille finie. En effet, les conditions aux limites périodiques permettent de minimiser la dépendance des grandeurs thermodynamiques en fonction du nombre de particules du système ; en particulier, en éliminant les contributions de surface présentes lors de l'utilisation de conditions aux limites libres. L'approche de la limite thermodynamique est alors plus rapide avec l'usage de conditions aux limites périodiques.
- Il existe également un lien très étroit entre les conditions aux limites périodiques et les pavages de l'espace comme nous le verrons par la suite. Ceci fait des conditions aux limites périodiques un outil de choix pour l'étude des structures cristallines.
- Enfin, dans une approche plus topologique, les conditions aux limites périodiques permettent d'engendrer des surfaces^{†1} compactes dotées de topologies non tri-

^{†1}Ici, le terme surface est employé de manière abusive. Il serait plus approprié de parler de variétés car les surfaces sont des variétés de dimension 2, or les conditions aux limites périodiques ne se bornent pas aux espaces bidimensionnels. Cependant dans toute la suite, le terme surface sera correctement employé car toujours dans le cas des plans Euclidien ou hyperbolique.

viales et ainsi d'étudier les propriétés physiques de systèmes plongés dans de tels espaces [109, 110, 111].

Dans le cas de la métrique hyperbolique, les conditions aux limites périodiques sont particulièrement importantes si l'on cherche à reproduire le comportement en volume à partir de systèmes de taille finie. Les effets de surface ne peuvent alors jamais être négligés, ce qui pose le problème d'une définition adéquate de la limite thermodynamique : ainsi, dans le plan hyperbolique, le rapport entre le périmètre et l'aire d'un disque tend vers une constante non-nulle lorsque le rayon du disque tend vers l'infini (voir l'annexe A).

L'implémentation pratique de conditions aux limites périodiques est bien connue et développée dans le cas des espaces Euclidiens, et ceci, quelque soit la dimension de l'espace. Cependant, dès que l'espace devient courbe, les techniques habituelles ne sont plus valables et nécessitent d'être adaptées. En particulier, dans le cas du plan hyperbolique, les conditions aux limites périodiques n'ont été que partiellement explorées. Comme nous allons le voir par la suite, il existe en effet une infinité de conditions aux limites périodiques possibles dans le plan hyperbolique. Il est nécessaire de pouvoir construire des cellules de tailles différentes et dont la symétrie peut être ajustée aux besoins du système considéré, afin de pouvoir notamment vérifier que les effets de taille finie et de symétrie de la cellule sont négligeables. Pour cela, nous avons développé un cadre conceptuel permettant de décrire de manière générale et de classer toutes les conditions aux limites périodiques possibles dans le plan hyperbolique.

C'est ce travail que nous allons détailler dans ce chapitre (qui reprend une majeure partie des résultats présentés en [112]), tout d'abord en revisitant le cas du plan Euclidien, ensuite en introduisant le formalisme mathématique nécessaire, puis en détaillant la classification et la construction des conditions aux limites périodiques et enfin en donnant quelques exemples d'utilisation de conditions aux limites périodiques dans le plan hyperbolique.

4.1 Retour sur le cas du plan Euclidien

Dans le plan Euclidien, les conditions aux limites périodiques sont connues et utilisées depuis longtemps. Cependant, il est intéressant de bien comprendre les bases de ce cas connu avant de tenter de le généraliser.

Communément, les conditions aux limites périodiques sont implémentées en choisissant une cellule de base contenant le système étudié. La forme de celle-ci est telle que l'on puisse paver le plan à l'infini à l'aide de ses répliques, de manière à le recouvrir totalement et en évitant tout recouvrement entre cellules. Pour passer d'une cellule à une de ses répliques, il faut alors traverser les parois de celle-ci pour atteindre un point intérieur d'une réplique. Celui-ci est lui-même une image d'un point de la cellule de base. Le chemin dans le plan pavé de cellules répliquées est alors équivalent à un chemin fermé dans la cellule de base où l'on sort par une face avant de revenir par une autre. On parle alors d'appariement entre les faces de la cellule afin de savoir par quelle face entrer en fonction de la face de sortie. Cet appariement est fixé par la nécessité de l'équivalence entre une exploration du plan et d'un chemin fermé dans la cellule de base.

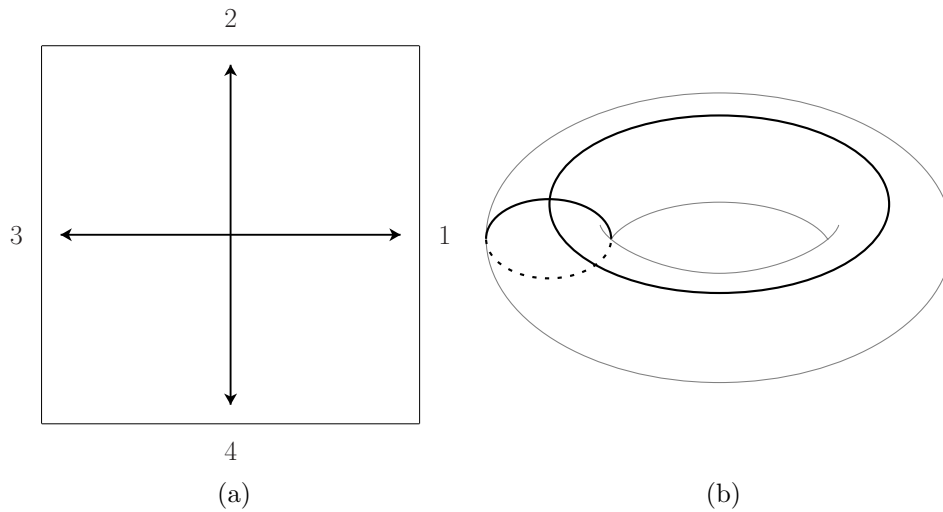


FIGURE 4.1 – Conditions aux limites périodiques carrées sur le plan Euclidien. (a) Appariement des arêtes de la cellule carrée. (b) Tore à un trou obtenu après raccordement des arêtes appariées. Ces dernières forment un graphe sur le tore ainsi formé (lignes en gras et en pointillés).

Dans le plan Euclidien, la plus simple des conditions aux limites périodiques est celle dont la cellule de base est composé d'un carré dont les faces opposées sont appariées (voir Fig. 4.1a). En répliquant la cellule on obtient bien un pavage par un réseau carré et l'appariement des faces permet bien l'équivalence entre trajectoires internes à la cellule et trajectoire sur le plan pavé de répliques. Ceci peut s'exprimer de manière plus abstraite, mais particulièrement concise, en faisant appel au langage de la théorie des groupes où les conditions aux limites périodiques ne sont alors qu'une simple relation d'équivalence [113, 114]. Pour la cellule « carrée », cette dernière est donnée pour deux points (x_1, y_1) et (x_2, y_2) dans \mathbb{R}^2 par :

$$(x_1, y_1) \sim (x_2, y_2) \quad \text{si} \quad \begin{cases} x_2 = x_1 + a n_x \\ y_2 = y_1 + a n_y \end{cases}, \quad (4.1)$$

avec $n_x, n_y \in \mathbb{Z}$ et a la longueur d'une arête du carré. L'espace quotient \mathbb{R}^2 / \sim associé à cette relation d'équivalence est alors le tore à un trou (voir Fig. 4.1b). La cellule carrée avec ses faces appariées est une représentation de cet espace quotient étant donné qu'en accolant entre-elles les faces appariées, on retrouve bien un tore à un trou. Le tore à un trou et la cellule de base carrée sont donc topologiquement équivalents^{‡2}. On voit ainsi que la manière d'apparier les faces est cruciale car elle est directement liée à la relation d'équivalence et induit la topologie de l'espace quotient. Pour le carré, des appariements différents conduiraient à des surfaces telles que la bouteille de KLEIN ou le plan projectif [115, 114] dont la topologie serait plus « exotique » : surfaces non-orientable, s'intersectant avec elles-mêmes,...

Dans toute la suite de ce chapitre, nous utiliserons selon le contexte les deux

^{‡2}Ceci restera vrai par la suite où la cellule de base aura toujours la topologie d'un tore, mais le nombre de trous de celui-ci sera supérieur à un.

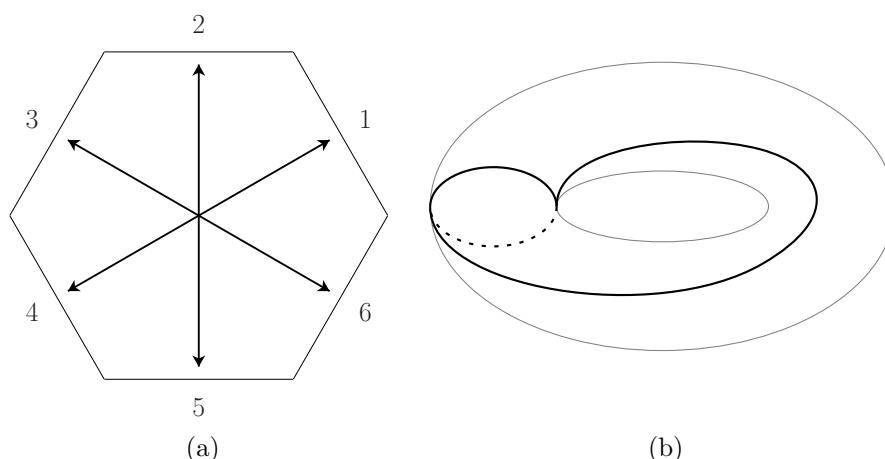


FIGURE 4.2 – Conditions aux limites périodiques hexagonales sur le plan Euclidien. (a) Appariement des arêtes de la cellule hexagonale. (b) Tore à un trou obtenu après raccordement des arêtes appariées. Ces dernières forment un graphe sur le tore ainsi formé (lignes en gras et en pointillés). Ce graphe diffère de celui obtenu dans la figure 4.1b.

manières, introduites précédemment, d’appréhender les conditions aux limites périodiques :

- Le point de vue « géométrique » basé sur la pavage d’un espace infini et simplement connexe X doté de sa métrique (le plan Euclidien dans les paragraphes précédents) par des répliques identiques de la cellule fondamentale (le carré). Un tel pavage implique un sous-groupe discret Γ des isométries^{‡3} de l’espace X dont les éléments transforment la cellule de base en ses répliques.
- Le point de vue « topologique », lié à l’espace quotient X/Γ de la relation d’équivalence qui peut se représenter par des surfaces multi-connectées.

Le lien entre ces deux approches, c’est-à-dire entre le groupe Γ et la relation d’équivalence \sim , est donné par le fait que deux points x et y de X sont *équivalents* si et seulement si il existe un élément γ du groupe Γ tel que $\gamma(x) = y$. Dans le cas de l’équation (4.1), Γ est engendré par les deux translations $T_{a\bar{x}}$ et $T_{a\bar{y}}$. Ces deux points de vues sont ainsi totalement équivalents et étroitement liés. Le lien entre les deux représentations de l’espace quotient, la cellule fondamentale et la surface multi-connectée, se fait en accolant les faces de la cellule appariées entre-elles de manière à obtenir une surface compacte où les arêtes appariées forment alors un graphe (voir Fig. 4.1b) dont l’importance est majeure pour les géométries plus complexes.

Nous venons de détailler les conditions aux limites « carrées » dans le plan Euclidien afin de rappeler la manière dont elles sont construites, mais surtout pour introduire les différentes manières d’appréhender les conditions aux limites périodiques. Cependant, il existe d’autres aux limites périodiques dans le plan Euclidien ; c’est pourquoi nous allons brièvement présenter le cas d’une cellule de base hexagonale et détailler ce que cela implique au niveau de l’espace quotient. Dans le cas d’une cellule de base hexagonale,

^{‡3}Les déplacements préservant les distances.

l'appariement des arêtes doit se faire entre faces opposées afin d'obtenir le bon espace quotient^{‡4} (voir Fig. 4.2). La relation d'équivalence sous-jacente est alors donnée pour deux points (x_1, y_1) et (x_2, y_2) dans \mathbb{R}^2 par :

$$(x_1, y_1) \sim (x_2, y_2) \quad \text{si} \quad \begin{cases} x_2 = x_1 + \frac{3a}{2} n_x \\ y_2 = y_1 + \frac{\sqrt{3}a}{2} n_y \end{cases}, \quad (4.2)$$

avec n_x, n_y et a sont définis comme précédemment. Dans ce cas l'espace quotient reste un tore à un trou comme pour le cas « carré », tandis que le graphe formé par les arêtes appariées diffère notablement (voir Fig. 4.2b).

4.2 Généralisation au plan hyperbolique

Dans cette partie, nous allons généraliser ce que nous venons de voir dans la section précédente. Cependant, nous allons nous limiter aux conditions aux limites périodiques les plus simples et surtout les plus pertinentes d'un point de vue physique, c'est-à-dire celles pouvant être construites à partir d'une cellule de base faite d'un polygone régulier d'aire finie et dont le nombre de faces est paire^{‡5}. Les appariements seront également toujours tels que les espaces quotients peuvent être représentés par des surfaces orientables. L'ensemble de ces conditions permet d'assurer que l'espace quotient est une surface fermée et finie, c'est-à-dire compacte.

4.2.1 Pavages, espaces quotients et polygones fondamentaux

Revenons brièvement au cas du plan Euclidien où le nombre de pavages du plan est limité par des contraintes géométriques. En effet, pour un pavage $\{p, q\}$ où p est le nombre d'arêtes du polygone associé à ce pavage et q le nombre de polygones accolés autour de chaque vertex du pavage, seuls ceux vérifiant $(p-2)(q-2) = 4$ sont possibles dans le plan Euclidien. Ceci inclut les pavages $\{4, 4\}$ (carré) et $\{6, 3\}$ (hexagonal) que nous avons vu précédemment, ainsi qu'un troisième, dual du $\{6, 3\}$, c'est-à-dire le $\{3, 6\}$ (pavage triangulaire). Celui-ci pave le plan à l'aide de triangles dont le nombre d'arêtes est impaire, ce qui empêche tout appariement et ainsi la construction de conditions aux limites périodiques. On peut toutefois construire des conditions aux limites périodiques dans ce cas en accolant deux triangles de manière à former un parallélogramme (où les arêtes opposées seront appariées). Les conditions aux limites périodiques sont ainsi topologiquement équivalentes à celles du réseau carré. Seule la géométrie de la cellule de base est ainsi modifiée. Cependant dans ce cas, le polygone fondamental n'est plus régulier.

Dans le plan hyperbolique, que nous noterons H^2 dans toute la suite, la métrique permet une infinité de pavages, les contraintes géométriques étant moins fortes que dans le cas Euclidien :

$$(p-2)(q-2) > 4. \quad (4.3)$$

La métrique hyperbolique induit ainsi une richesse au niveau des groupes de symétries discrets possibles, ce qui implique l'existence d'une infinité de conditions aux limites

^{‡4}Nous verrons par la suite les conditions auxquelles qu'un tel espace quotient doit vérifier.

^{‡5}Cette condition est liée à la nécessité d'apparier les faces de la cellule de base entre elles.

périodiques. Selon le groupe choisi, l'aire du polygone constituant le pavage associé varie mais toute homothétie de ce polygone est interdite à cause de la métrique hyperbolique. Ainsi, l'aire d'un polygone est fixée par sa forme dans le plan hyperbolique (voir Annexe A). C'est alors que le théorème de Gauss-Bonnet intervient, celui-ci reliant l'aire A d'une surface plongée dans H^2 à son genre g ^{‡6} :

$$A = 4\pi\kappa^{-2}(g - 1), \quad (4.4)$$

où κ est la courbure de H^2 . Cette relation implique que $g \geq 2$, mais g peut être aussi grand que l'on veut. Ainsi le genre du polygone et donc de l'espace quotient associé peut varier entre 2 et l'infini, ce qui peut être mis en contraste avec le cas Euclidien où les deux conditions aux limites périodiques décrites (voir partie 4.1) correspondent à un espace quotient dont le genre est égal à 1 (tore à un trou).

Avant de poursuivre, il est nécessaire de définir le polygone fondamental. Celui-ci est composé du polygone de base associé au pavage considéré (également appelé domaine fondamental) dont les arêtes sont appariées. Ainsi, chaque polygone fondamental possède un appariement qui lui est propre, si bien que deux polygones identiques dont les appariements diffèrent seront des polygones fondamentaux différents. Les espaces quotients correspondants sont ainsi également différents et les conditions aux limites périodiques engendrées ne seront alors pas équivalentes. Le fait que les conditions aux limites périodiques soient totalement définies par leur polygone fondamental permet de reformuler le problème en terme de polygones fondamentaux. Ainsi, nous allons par la suite nous attacher à la description et à la construction de tels polygones, ce qui nous ramènera finalement à la construction de conditions aux limites périodiques.

Les polygones fondamentaux sont directement reliés aux sous-groupes discrets Γ du groupe d'isométries de H^2 et n'en sont d'ailleurs qu'une manière de les représenter. Afin de construire des conditions aux limites périodiques correspondant aux conditions énoncées en 4.2, les groupes Γ doivent respecter certaines contraintes. Tout d'abord, nous limitant aux espaces quotients H^2/Γ orientables, Γ doit contenir uniquement des éléments préservant l'orientation ; de tels groupes Γ sont nommés groupes Fuchsien^{‡7} [116, 117] (voir Annexe B). Nous utiliserons dans toute la suite uniquement les groupes Fuchsien dits « purement hyperboliques », c'est-à-dire qu'ils contiennent uniquement des transformations n'ayant pas de points fixes. Ces dernières sont des généralisations dans le plan hyperbolique des translations Euclidiennes [116, 117].

Le lien entre groupe Fuchsien et polygone fondamental est cependant subtil ; il existe en effet plusieurs polygones fondamentaux associés au même groupe Fuchsien. Parmi l'ensemble des polygones fondamentaux possibles pour un groupe Fuchsien, deux se distinguent par leurs propriétés :

- Le polygone fondamental *standard* ou *canonique*, défini par l'appariement de ses arêtes donné par une séquence spécifique des générateurs du groupe Fuchsien associé :

$$\gamma_1 \gamma_2 \gamma_1^{-1} \gamma_2^{-1} \cdots \gamma_{2g-1} \gamma_{2g} \gamma_{2g-1}^{-1} \gamma_{2g}^{-1} = \mathbb{1}, \quad (4.5)$$

^{‡6}Le genre d'une surface orientable connectée correspond au nombre de trous ou poignées présents : une sphère ou un disque ont par exemple un genre égal à zéro, tandis qu'un tore à un trou possède un genre égal à un.

^{‡7}Les groupes Fuchsien sont non-Abéliens.

où g est le genre du polygone fondamental et les γ_i et leurs inverses sont les générateurs du groupe Fuchsien.

- Le polygone fondamental *métrique*, défini par la cellule de VORONOI^{‡8} construite pour un ensemble de points engendrés par les générateurs du groupe Fuchsien considéré et d'un appariement approprié de ses arêtes.

On peut noter qu'il existe un unique polygone standard pour chaque groupe Fuchsien Γ [118, 119], mais que l'existence d'un polygone métrique n'est pas assurée. De plus, pour un même groupe Γ , le nombre d'arêtes de ces deux types de polygones fondamentaux diffère la majeure partie du temps.

Afin de mieux saisir la différence entre ces deux types de polygones fondamentaux, il est instructif de revenir une nouvelle fois au cas Euclidien. En effet, pour le pavage $\{6,3\}$, le polygone métrique est un hexagone^{‡9}, tandis que le polygone standard est un parallélogramme dont l'appariement des arêtes est identique à celui des conditions aux limites « carrées ». Ainsi, l'équivalence entre les deux types de polygones fondamentaux peut s'interpréter en terme d'homotopie : le graphe formé sur le tore de la figure 4.2b par les arêtes de l'hexagone est homotope à celui du parallélogramme (voir Fig. 4.1b). Il suffit en effet de rassembler les deux noeuds du graphe 4.2b pour obtenir celui de la figure 4.1b. Dans le cas du pavage $\{4,4\}$, les polygones standard et métrique sont confondus car le carré correspond aux deux définitions. Nous verrons par la suite que cela est également vrai pour une catégorie de conditions aux limites périodiques du plan hyperbolique.

Finalement, nous nous pencherons dans tout la suite de ce chapitre sur l'étude du polygone métrique plutôt que sur celle du polygone standard car le lien entre ce dernier et le pavage n'est pas trivial, tandis que pour le polygone métrique le lien avec le pavage est évident d'un point de vue géométrique. Le second aspect en faveur du polygone métrique est qu'il est toujours régulier, contrairement au polygone standard qui souvent est irrégulier, ce même pour un pavage régulier.

4.2.2 Polygone fondamental métrique et graphe associé

Comme tout polygone fondamental, le polygone métrique est la cellule de base d'un pavage de H^2 associé au groupe Fuchsien Γ . Ses arêtes sont appariées entre elles, ce qui signifie que chacune d'entre elles est l'image d'une autre par l'action de la transformation γ du groupe Γ . Ces transformations γ forment un ensemble de générateurs du groupe Γ . Comme vu précédemment, ces transformations γ_i sont des translations hyperboliques qui doivent satisfaire la contrainte suivante :

$$\gamma_1\gamma_2 \dots \gamma_i \dots \gamma_{2N} = \mathbb{1}, \quad (4.6)$$

^{‡8}aussi appelée polygone de DIRICHLET par les mathématiciens.

^{‡9}Il est important de noter la différence de définition entre le polygone métrique et la cellule de Voronoi au sens cristallographique. Cette dernière est construite autour des vertex du pavage (ici hexagonal) du plan, tandis que le polygone métrique est construit comme la cellule de Voronoi autour d'un point et de toutes ses images par les générateurs du groupe engendrant le pavage (les deux translations vues dans la partie 4.1). Il s'agira ici des centres des cellules du pavage.

pour un polygone à $2N$ côtés. Chaque inverse γ_i^{-1} , est lui-même un des $2N$ générateurs. Du fait du caractère non-Abélien des groupes Fuchsien, les γ_i ne commutent pas entre eux.

Dans un soucis de classification des conditions aux limites périodiques, il est nécessaire de caractériser le polygone fondamental métrique associé par : sa géométrie et l'appariement de ses arêtes. Commençons par la géométrie du polygone fondamental. Celle-ci est fixée par le pavage $\{p, q\}$ associé. Le nombre d'arêtes du polygone fondamental est alors tout simplement égal à p . Cependant, ce paramètre n'est pas suffisant pour permettre de déterminer la géométrie de ce polygone. En effet, q peut varier à p fixé dans le plan hyperbolique. La métrique hyperbolique interdisant toute homothétie, l'aire du polygone fondamental sera fixé par p et q , ainsi seul un ensemble discret (mais infini) d'aires de polygones est accessible^{†10}. Le théorème de Gauss-Bonnet (voir équation (4.4)) donne justement les valeurs possibles pour l'aire d'un polygone. Celle-ci étant relié au genre g de l'espace quotient H^2/Γ associé au polygone fondamental. Ainsi, il est possible de spécifier la géométrie du polygone métrique en connaissant uniquement son nombre d'arêtes p et son genre g . Afin de préciser l'appariement de chaque polygone métrique, il est nécessaire d'étudier les caractéristiques du graphe dans l'espace quotient formé par les arêtes appariées. En effet, ce graphe est totalement déterminé par la manière dont les faces sont appariées, si bien qu'une marche fermée sur celui-ci correspond à suivre le bord du polygone métrique. Comme nous allons le voir par la suite, il contient même toutes les informations associées au polygone fondamental. Il est donc équivalent d'étudier le graphe et le polygone métrique, mais, dans la pratique, le graphe est beaucoup plus utile pour la classification et la construction de conditions aux limites périodiques. Ainsi, nous allons nous concentrer sur ces graphes et leurs propriétés.

Ces graphes peuvent tout d'abord être classifiés par leur genre, qui est défini comme le plus petit entier g tel qu'il existe une surface orientable fermée de genre égal à g dans laquelle le graphe peut être plongé sans s'intersecter. Par exemple, les graphes des figures 4.1b et 4.2b sont de genre un car ils se trouvent à la surface d'un tore à un trou et ils ne s'intersectent pas. Un graphe planaire possédera quant à lui un genre égal à zéro. Ainsi, le genre du graphe et du polygone fondamental correspondant sont, par construction, égaux.

Ces graphes sont également caractérisés par leur nombre de sommets v , leur nombre d'arêtes e et leur nombre de faces f , qui sont reliés au genre g du graphe par la formule d'EULER :

$$v - e + f = -2(g - 1). \quad (4.7)$$

Pour un graphe, ses faces sont les régions limitées par les arêtes. Dans notre cas, les graphes posséderont toujours une seule face correspondant à l'intérieur du polygone. L'espace quotient est en effet totalement couvert par l'intérieur du polygone dont les arêtes appariées forment le graphe. On peut également partir de l'espace quotient que l'on « découpe » le long du graphe de manière à obtenir le polygone fondamental. Ainsi, en prenant $f = 1$ dans la relation précédente (4.7), on obtient :

$$e = v + 2g - 1. \quad (4.8)$$

^{†10}D'un point de vue pratique, cela est très contraignant pour un système physique, car pour en changer la densité, il faudra changer de polygone fondamental.

Ce qui conduit à un nombre minimal d'arêtes $e = 2g$ étant donné que chaque graphe possède au moins un sommet et donc $v \geq 1$.

Avant de poursuivre, revenons temporairement au polygone fondamental afin de relier ses caractéristiques à celles du graphe. Pour un polygone fondamental possédant $2N$ arêtes et son pavage associé $\{p, q\}$, on a $p = 2N$, mais aussi $p = 2e$ (ou $N = e$) car chaque arête du graphe correspond à deux arêtes du polygone, celles-ci étant appariées en une seule dans le graphe. Pour relier q aux caractéristiques du graphe, il suffit de remarquer que lors de l'association des arêtes du polygone appariées, q sommets du polygone se confondent en un seul sommet du graphe, d'où $p = qv$ car le polygone fondamental, comme tout polygone, possède autant d'arêtes que de sommets. Ainsi, pour tout polygone fondamental on doit avoir $p \geq q$. On ne peut donc pas construire des polygones fondamentaux métriques pour les pavages tels que $p < q$. Dans ce cas, il existe toujours le polygone standard, mais son obtention devra être étudiée au cas par cas, car rien de ce qui est développé dans ce chapitre ne permet de construire le polygone standard à partir du pavage. Il est cependant, en théorie, possible de remonter au polygone standard à partir du polygone métrique étant donné qu'ils représentent le même groupe Fuchsien [116]. Si l'on revient au cas du graphe, chaque sommet de celui-ci a, par définition, une coordinence supérieure ou égale à trois, ce qui entraîne $2e \geq 3v$, d'où en utilisant l'équation (4.8) $e \leq 3(2g - 1)$. Ainsi, un graphe correspondant à un polygone fondamental métrique doit satisfaire les conditions suivantes, en plus de $f = 1$:

$$\begin{aligned} 2g &\leq e \leq 3(2g - 1) \\ 1 &\leq v \leq 2(2g - 1) \end{aligned}$$

où e et v sont liés par l'équation (4.8) et $g \geq 2$ dans le cas du plan hyperbolique. Une condition supplémentaire détaillée dans le tableau 4.1 impose que v soit un diviseur de $2e$.

Le nombre de côtés possible $2N$ pour un polygone fondamental métrique de genre g peut-être déduit des conditions précédentes sur le graphe, ce qui donne :

$$4g \leq 2N \leq 6(2g - 1) \tag{4.9}$$

4.2.3 Appariements et marches fermées sur les graphes

Afin de totalement déterminer les conditions aux limites périodiques, il faut connaître l'appariement des côtés du polygone fondamental. Nous venons de voir que cet appariement est relié au graphe plongé dans l'espace quotient et plus particulièrement à la marche fermée que l'on effectue le long de celui-ci. Plus précisément, pour un graphe, il suffit d'exhiber une marche fermée sur celui-ci afin d'en déduire un appariement pour le polygone fondamental. A l'inverse, si l'appariement est connu, on peut remonter à la marche sur le graphe. Cependant, les conditions nécessaires à l'existence d'une marche fermée sont beaucoup plus simples et intuitives que celles pour l'appariement qui font appel aux générateurs du groupe Fuchsien associé (voir équation (4.6)). C'est pourquoi, par la suite, nous allons nous concentrer sur les graphes et leurs marches afin d'en déduire les appariements possibles au niveau du polygone fondamental.

Faire le tour du polygone fondamental en suivant sa frontière est équivalent à marcher le long du graphe de l'espace quotient en choisissant l'arête adjacente à chaque

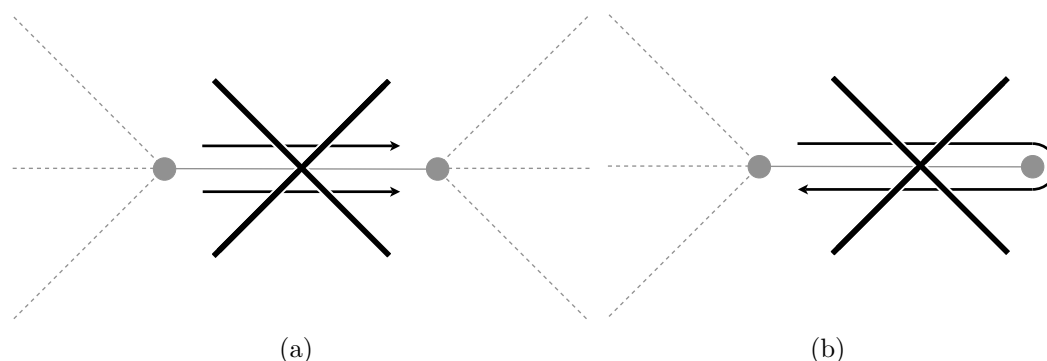


FIGURE 4.3 – Contraintes sur les marches fermées : (a) chaque arête doit être suivie exactement une fois dans chaque direction ; (b) deux pas consécutifs de la marche ne peuvent pas passer sur la même arête.

sommet rencontré, chaque arête du graphe possédant deux « faces » correspondant chacune à une arête du polygone fondamental. Pour que cette équivalence soit rigoureuse, il faut respecter les contraintes suivantes :

- la marche passe par une arête du graphe exactement une fois dans chaque direction, chaque passage correspondant à une « face » de l'arête (voir figure 4.3a),
- quand une arête a été parcourue dans un sens, la marche ne peut pas revenir immédiatement sur ses pas, c'est-à-dire sur la même arête mais dans la direction opposée (voir figure 4.3b).

Ces règles permettent d'énumérer tous les graphes et toutes les marches fermées associées pour un polygone donné. Ceci a été effectué dans le cas particulier des polygones fondamentaux à 18 côtés et de genre 2 [120]. Cependant, ce n'est pas le caractère exhaustif d'une énumération qui nous intéresse, mais plutôt la manière de construire de telles marches et leur classification. C'est pourquoi nous allons par la suite nous attacher à la description de différentes « familles » de marches possédant des caractéristiques communes.

Pour des raisons de commodité, les graphes seront représentés dans le plan Euclidien au lieu de l'espace quotient de genre g , si bien qu'il est nécessaire de trouver un moyen pour les représenter fidèlement, c'est-à-dire qu'il faut trouver un moyen de représenter la manière de les parcourir. En effet, dans l'espace quotient, les règles pour suivre la marche fermée sont naturelles : il suffit de suivre les arêtes et à chaque sommet rencontré, emprunter l'arête adjacente (au sens du polygone, c'est-à-dire l'arête du polygone consécutive). Or dans le plan Euclidien, il faut fixer les règles de la marche fermée pour passer d'une arête à l'autre : quelle est l'arête adjacente (au sens du polygone) ? Pour cela, nous parlerons désormais de « graphe » uniquement pour la représentation dans le plan Euclidien du « vrai graphe » sans les règles nécessaires pour construire les marches fermées. Ainsi, pour chaque graphe, différentes marches fermées peuvent exister. Cependant, plusieurs marches peuvent conduire au même appariement, par exemple dans le cas du 18-gone de genre 2 [120], 5 graphes et 13 marches différentes ont été trouvés, mais ces dernières conduisent à seulement 8 appariements distincts pour le polygone fondamental.

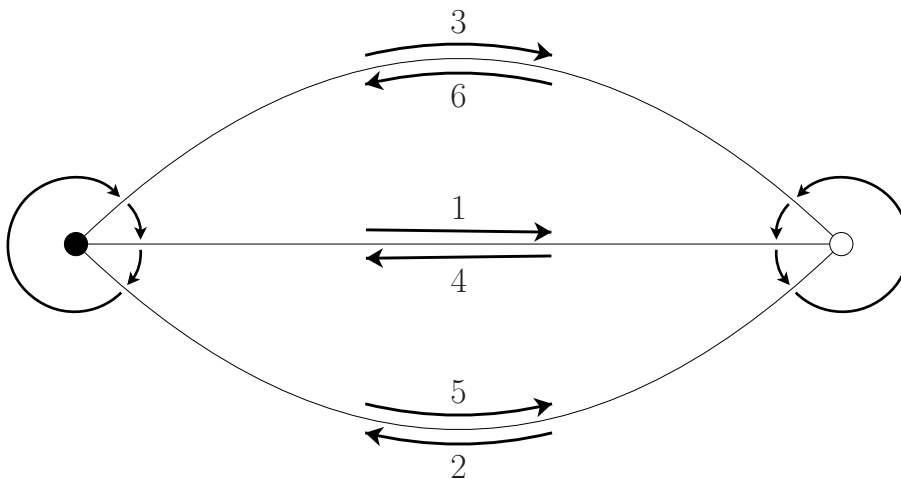


FIGURE 4.4 – Graphe décoré correspondant aux conditions aux limites périodiques hexagonales dans le plan Euclidien (voir Fig. 4.2a). La marche fermée sur le graphe est indiquée par les flèches numérotées. Les noeuds sont décorés par les rotations horaires (disque plein) et anti-horaire (disque vide). On peut noter que ce graphe est la représentation Euclidienne du graphe plongé dans le tore à un trou de la figure 4.2b.

Afin d’encoder la manière dont doit s’effectuer la marche fermée sur le graphe, il est utile d’introduire le concept de « rotation » pour les sommets du graphe. En effet, il est simple de voir que les seules possibilités pour les règles de bifurcations entre arêtes aux sommets sont les rotations dans les deux sens (trigonométrique ou non) autour d’un sommet (voir Fig. 4.4).

L’ensemble des marches fermées possibles pour un même graphe s’obtient en commençant par décorer chaque sommet du graphe par une des deux rotations possibles. Il faut ensuite retenir uniquement les décorations conduisant à une marche fermée valable. Dans certains cas, des règles de sélection peuvent être établies [120]. Une fois une décoration du graphe effectuée, on peut remonter à l’appariement du polygone fondamental correspondant en effectuant une marche fermée sur le graphe. Un moyen simple de relier cette marche à son appariement est de numéroté chaque arête du graphe par la position de celle-ci dans la marche fermée. Chacune des arêtes comportera ainsi deux numéros, chacun correspondant à un passage de la marche dans une des deux directions possibles. Ces deux numéros représentent également la position dans le polygone de deux de ses arêtes appariées entre-elles.

On peut détailler cette procédure sur le cas Euclidien des conditions aux limites périodiques hexagonales. Dans ce cas, le graphe est présenté dans la figure 4.4, composé de deux sommets et trois arêtes. On peut aisément vérifier que les seules décorations menant à une marche fermée sont telles que les deux sommets ont des rotations opposées. La numérotation des arêtes du graphe selon une marche fermée comme montré en figure 4.4 conduit à l’appariement suivant :

$$1 - 4, \quad 2 - 5, \quad 3 - 6.$$

Cette notation se lit de la manière suivante : l’arête 1 est appariée à l’arête 4, l’arête 2 à l’arête 5 et l’arête 3 à l’arête 6. Bien que la plus naturelle, cette notation n’est pas

la plus pratique, en particulier pour des polygones dont le nombre de côtés est élevé et pour les appariements complexes. On peut introduire une notation plus visuelle où pour chaque arête du polygone on note le nombre d'arêtes la séparant (toujours dans la même direction donnée) de celle avec laquelle elle est appariée. L'appariement précédemment donné peut ainsi être réécrit :

$$2 - 2 - 2 - 2 - 2 - 2,$$

ce qui signifie qu'en parcourant la périphérie de l'hexagone dans le sens trigonométrique, chaque arête i est reliée à l'arête $i + 3$, c'est-à-dire : 1 avec 4, 2 avec 5 et 3 avec 6. À partir de maintenant, cette notation sera la seule et unique à être employée.

4.3 Classification et construction

4.3.1 Éléments de classification

Quelques exemples instructifs

Commençons par considérer le cas Euclidien pour lequel $g = 1$. Il résulte de l'équation (4.9) que le polygone fondamental métrique possède soit quatre, soit six faces. Ainsi, on retrouve que, dans le plan Euclidien, les seules conditions aux limites périodiques dont la cellule est un polygone régulier sont les deux détaillées précédemment, c'est-à-dire les conditions carrées et hexagonales. Dans ces deux cas, la description du polygone fondamental peut se reformuler en terme de graphe.

Pour les conditions « carrées », le graphe obtenu dans l'espace quotient par l'accolement des arêtes du polygone entre elles (voir Fig. 4.1b) possède un sommet pour deux arêtes. Celles-ci forment alors deux boucles qui peuvent être soit disjointes, soit entrelacées. La seule configuration permettant une marche fermée sur le graphe est celle entrelacée montrée sur la figure 4.5. Dans ce cas, l'appariement correspondant est le suivant :

$$1 - 1 - 1 - 1.$$

Pour les conditions « hexagonales », la structure du graphe et l'appariement associé ont été détaillés précédemment (voir Fig. 4.4).

Maintenant, si nous considérons le cas $g = 2$, il nous faut passer dans le plan hyperbolique. L'équation (4.9) nous donne alors :

$$4 \leq N \leq 9 \tag{4.10}$$

où $2N$ représente le nombre de côtés du polygone fondamental métrique. Le cas le plus simple correspond à $N = 8$, c'est-à-dire à une cellule octogonale. Le graphe associé possède en effet un seul sommet, ce qui réduit le nombre de graphes possibles et surtout est très similaire au cas Euclidien des conditions « carrées ». Les quatre arêtes de ce graphe formeront ainsi des boucles qui s'attacheront de seulement deux manières au sommet (voir Fig. 4.6) afin de pouvoir conduire à une marche fermée sur le graphe. Les deux appariements issus de ces graphes sont :

$$1 - 1 - 5 - 5 - 1 - 1 - 5 - 5 \quad \text{et} \quad 3 - 3 - 3 - 3 - 3 - 3 - 3 - 3$$

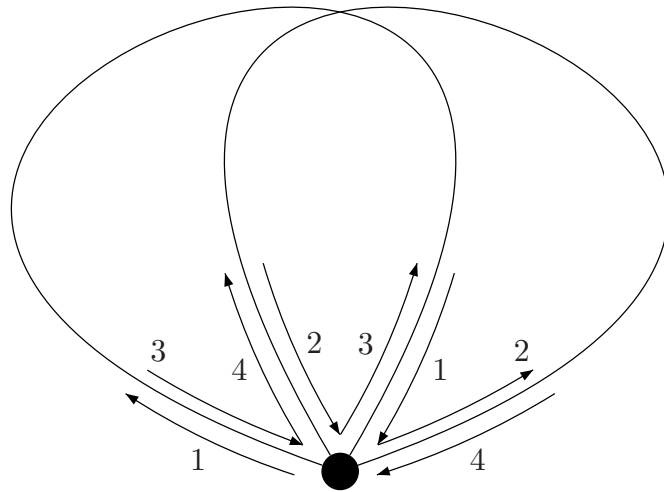


FIGURE 4.5 – Graphe décoré et sa marche associée pour les conditions aux limites « carrées » dans le plan Euclidien. Les deux arêtes du graphe sont entrelacées, comme on peut le voir dans la représentation du graphe plongé dans le tore de la figure 4.1b.

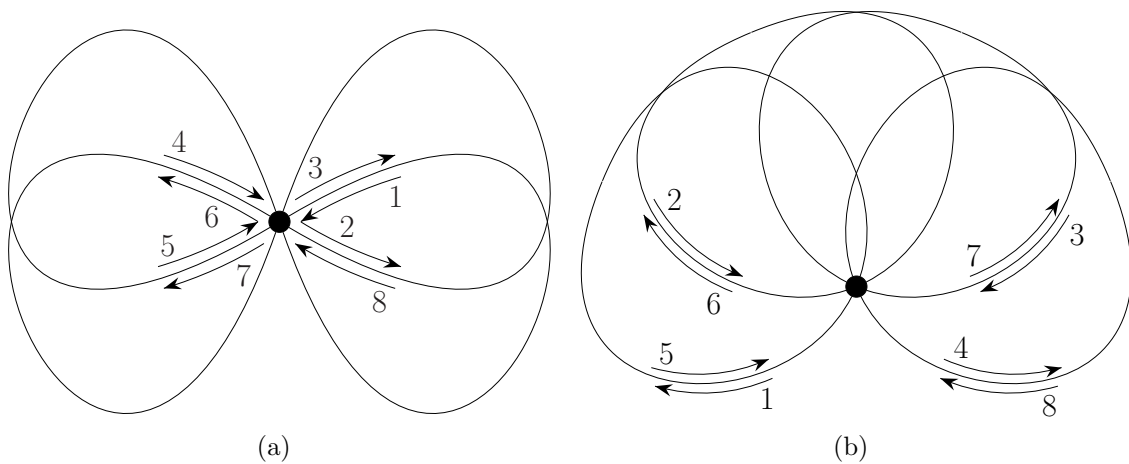


FIGURE 4.6 – Seuls graphes à un sommet et quatre arêtes conduisant à une marche fermée. Dans les deux cas, le genre est égal à 2 et le polygone fondamental associé est un polygone.

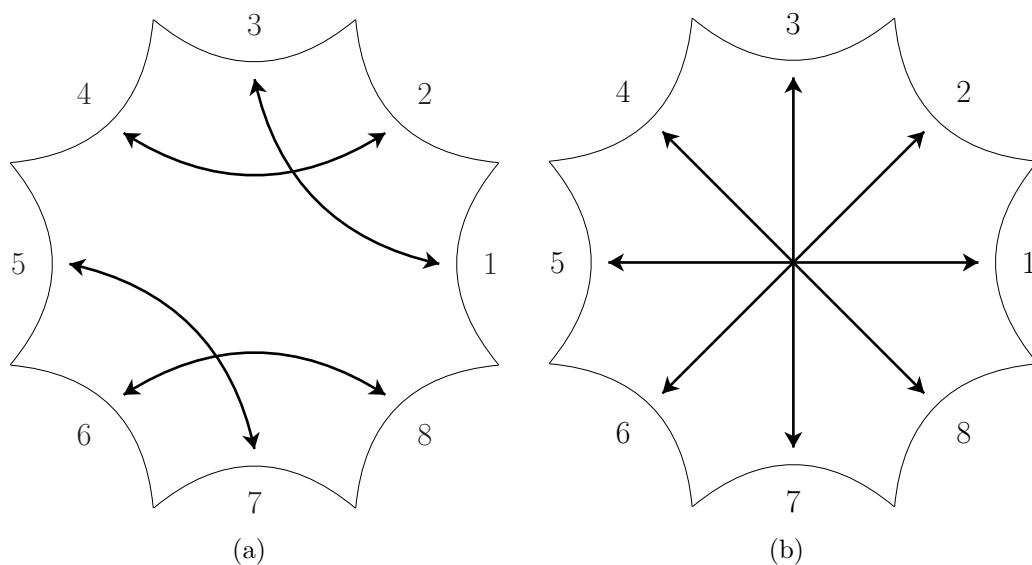


FIGURE 4.7 – Polygones fondamentaux correspondant respectivement aux graphes décorés de la figure 4.6. Les deux appariements détaillés ci-dessus sont les seuls possibles pour une cellule octogonale correspondant au pavage $\{8,8\}$ de H^2 .

et correspondent respectivement aux figures 4.6a et 4.6b. Ces appariements peuvent également être exprimés en terme de générateurs du groupe Fuchsien associé :

$$\gamma_1\gamma_2\gamma_1^{-1}\gamma_2^{-1}\gamma_5\gamma_6\gamma_5^{-1}\gamma_6^{-1} = \mathbb{1} \quad \text{et} \quad \gamma_1\gamma_2\gamma_3\gamma_4\gamma_1^{-1}\gamma_2^{-1}\gamma_3^{-1}\gamma_4^{-1} = \mathbb{1},$$

où les γ_i sont les translations hyperboliques transformant l'arête i du polygone en son arête appariée.

Pour $g = 2$ et $N = 4$, le polygone fondamental métrique est un octogone d'aire égale à $4\pi\kappa^{-2}$ car il s'agit de la cellule de base du pavage $\{8,8\}$ de H^2 . Dans le cas du polygone fondamental représenté dans la figure 4.7a, le passage à l'espace quotient associé en accolant les arêtes appariées a été représenté dans la figure 4.8. La surface compacte ainsi obtenue est un tore à deux trous comme on peut le voir dans la figure 4.9a [111, 114].

On peut se demander comment évolue le polygone fondamental lorsque l'on augmente N , tout en gardant g égal à deux : sa forme change tout en gardant son aire constante et l'appariement des arêtes s'adapte à la nouvelle symétrie du polygone. Sans énumérer toutes les possibilités découlant d'une variation de N pour $g = 2$, il est tout de même utile de rappeler que cela a été fait pour le cas particulier où $N = 9$ [120], ce qui correspond à la limite supérieure de l'équation (4.10).

Si l'on tente maintenant de faire varier g , on remarque tout d'abord qu'aucune limite supérieure n'existe pour g , ce qui permet d'affirmer qu'une infinité de conditions aux limites périodiques sont possibles dans le plan hyperbolique. Ensuite, pour chaque g , comme nous venons de le voir, N peut varier et finalement, pour chaque couple (g,N) , plusieurs appariements sont généralement possibles. Ainsi, il n'est pas concevable de décrire toutes les possibilités de manière exhaustive. Cependant, il peut être utile et instructif de décrire certaines « familles » de conditions aux limites périodiques. Par

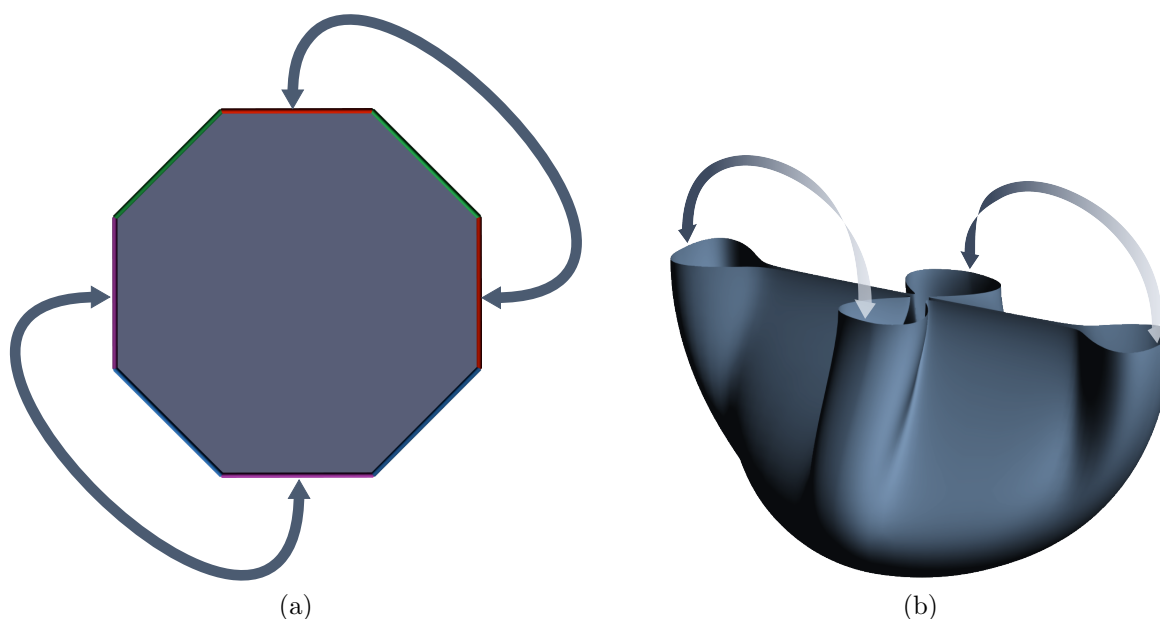


FIGURE 4.8 – Représentation schématique de la « compactification » du polygone fondamental de la figure 4.7a. Les arêtes appariées sont accolées entre-elles de la manière suivante : 1 avec 3 et 5 avec 7 en (a) ; 2 avec 4 et 6 avec 8 en (b). La surface compacte obtenue au final est le tore à deux trous représenté en figure 4.9a.

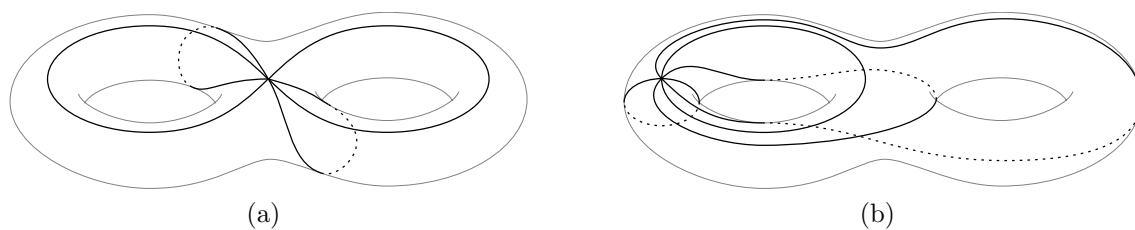


FIGURE 4.9 – Surfaces compactes représentant l'espace quotient associé, respectivement, aux polygones fondamentaux de la figure 4.7 dont les arêtes appariées ont été accolées. Les graphes plongés dans ces deux tores correspondent respectivement aux représentations planaires de la figure 4.6.

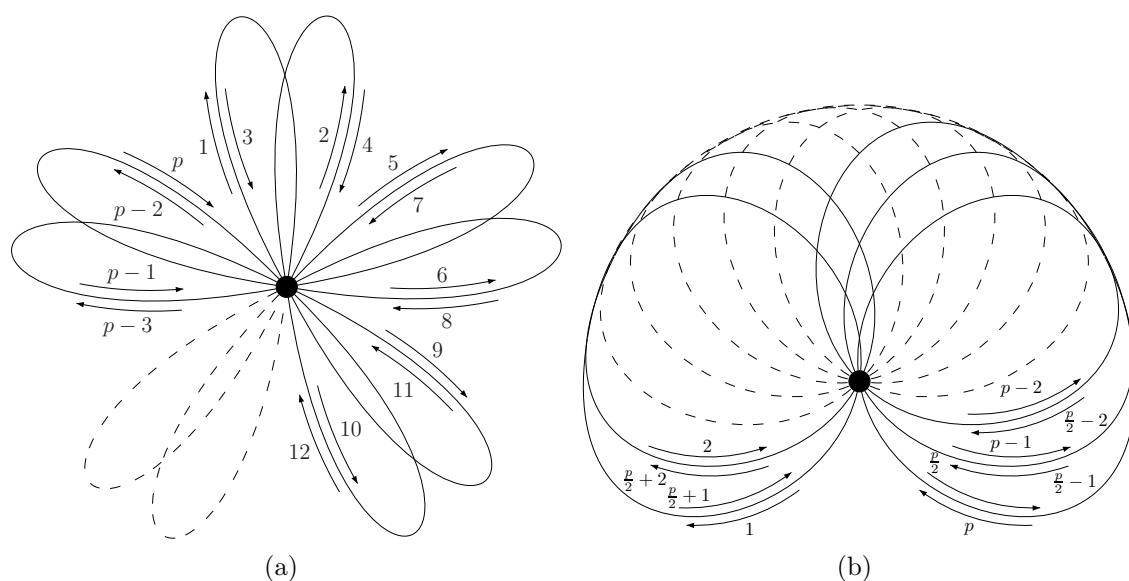


FIGURE 4.10 – Graphes décorés et marches associées de deux « familles » de conditions aux limites périodiques dans H^2 pour une valeur quelconque du genre $g \geq 2$. Dans les deux cas, le polygone fondamental correspondant est un p -gone avec $p = 4g$ (voir Fig. 4.11), associé au pavage $\{4g, 4g\}$. Chaque graphe possède $\frac{p}{2}$ arêtes formant $\frac{p}{2}$ boucles entrelacées.

« familles », il faut comprendre ensemble de polygones fondamentaux dont le graphe associé peut être décrit par des caractéristiques communes quelque soit la valeur de g .

Les principales « familles »

Nous détaillerons d'abord trois « familles » principales pouvant être vues comme des généralisations du cas Euclidien. Cette première classification permettra aussi de poser les bases pour la description de « familles » plus complexes autorisant en pratique la construction de conditions aux limites périodiques quelconques^{†11} le plan hyperbolique, comme nous le verrons dans la partie 4.3.3.

Les deux premières « familles » sont directement issues du cas Euclidien carré et peuvent donc être considérées comme des généralisations de celui-ci. Dans le cas carré, le graphe possède un unique sommet étant donné que $2N = 4$ est la valeur minimale pour le nombre d'arêtes du polygone lorsque $g = 1$ (voir équation (4.9)). Pour $g = 2$, cela donne $2N = 8$, ce qui correspond au cas exposé précédemment (voir Fig. 4.7) : deux appariements sont alors possibles. Plus généralement, pour une valeur quelconque de g , le nombre minimal de côtés pour le polygone fondamental est égal à $2N = 4g$ (voir Tab. 4.1). De tels polygones fondamentaux, que l'on nommera par la suite $4p$ -gone^{†12}, conduisent à un graphe possédant un unique sommet et $2g$ arêtes. La coordinnence de cet unique sommet est donc égale à $4g$, ce qui montre le lien entre $4p$ -gones et pavages $\{4g, 4g\}$. Parmi tous les graphes possibles pour chaque $4p$ -gone, deux sont

^{†11}à l'appariement près, c'est-à-dire pour n'importe quel couple de valeurs (g, N) possibles.

^{†12}Ici, le p est utilisé uniquement pour être cohérent avec la notation usuelle p -gone. Dans ce cas, $p = g$ et ce p n'a aucun rapport avec celui utilisé dans la notation $\{p, q\}$ caractérisant le pavage associé.

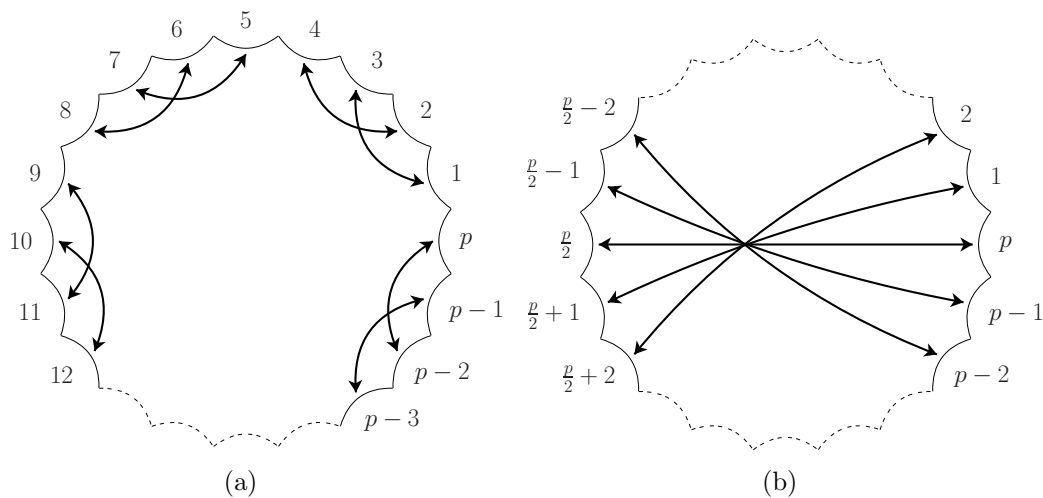


FIGURE 4.11 – Polygones fondamentaux respectivement associés aux graphes des figures 4.10a et 4.10b.

particulièrement simples à construire et possèdent en plus une unique marche fermée conduisant ainsi à un unique appariement des faces. Ainsi, pour chaque $4p$ -gone, il existe deux appariements distincts (voir Fig. 4.11) associés à deux graphes distincts (voir Fig. 4.10), ceux-ci étant les plus simples parmi toutes les possibilités.

Comme nous l'avons vu précédemment, le passage du polygone au graphe s'effectue en accolant les arêtes appariées afin de former une surface compacte représentant l'espace quotient et dans laquelle est plongé le graphe formé par les arêtes accolées (voir Fig. 4.12). Que ce soit en regardant le polygone fondamental, l'espace quotient ou le graphe, on voit qu'il est naturel de considérer les deux « familles » décrites précédemment comme des généralisations du cas Euclidien carré, qui dans les deux cas est retrouvé en prenant $g = 1$. La différence majeure entre les deux « familles » réside dans le fait que le polygone fondamental correspondant à la « famille » de la figure 4.11a est à la fois métrique et canonique, contrairement à celui de la figure 4.11b. Cependant, d'un point de vue pratique, l'implémentation de ces deux types de conditions aux limites périodiques est équivalent.

La dernière « famille » simple que nous détaillerons est l'analogue hyperbolique des conditions Euclidiennes hexagonales. Les polygones fondamentaux de genre g possèdent $2N = 4g + 2$ côtés (voir Tab. 4.1). La caractéristique principale de cette « famille » réside dans la simplicité dont sont appariées les arêtes, c'est-à-dire face à face quelle que soit la valeur de g . Le graphe correspondant possède deux sommets dotés de rotations opposées^{†13} et $2g + 1$ arêtes ne s'intersectant pas entre-elles. Des décorations différentes sont également possibles, mais ne conduisent pas à l'appariement caractéristique de cette « famille ». Ce graphe possède une seule marche fermée possible (voir Fig. 4.13a) correspondant à l'appariement détaillé auparavant. Le polygone fondamental est quant à lui associé au pavage $\{2(2g + 1), 2g + 1\}$ et ses arêtes opposées sont appariées (voir Fig. 4.11b). L'espace quotient associé est toujours un tore à g trous, mais le graphe

^{†13}Ce graphe est équivalent à celui où les deux rotations sont identiques, mais où l'ordre des arêtes est inversé sur l'un des sommets comme indiqué dans la figure 4.13b. La marche fermée, ainsi que l'appariement sont identiques dans les deux cas.

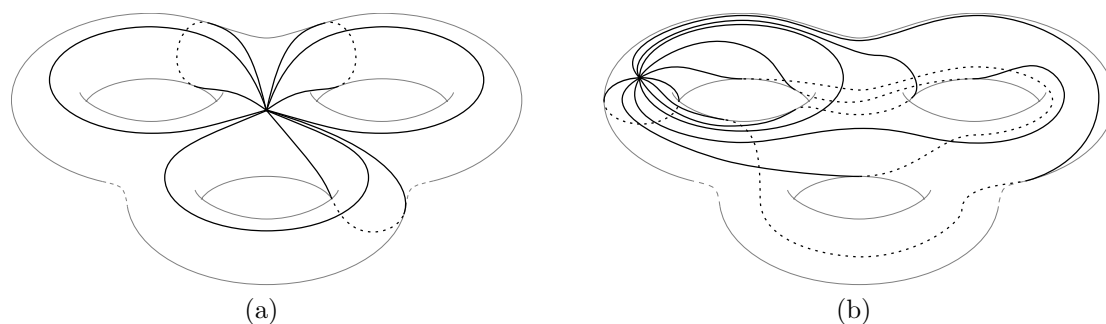


FIGURE 4.12 – Surfaces compactes obtenues après avoir accolé entre-elles les arêtes appariées des polygones fondamentaux des figures 4.11a (en (a)) et 4.11b (en (b)). D’une manière générale, la surface obtenue est un tore à g trous (ici $g = 3$), dans lequel est plongé le graphe formé par les arêtes accolées. Il s’agit, ici, des graphes représentés en figure 4.10.

formé par les arêtes accolées est plongé d’une manière différant de celles des deux autres familles (voir Fig. 4.14).

4.3.2 Méthode de construction

Comme on peut le remarquer dans le tableau 4.1, les « familles » décrites précédemment ne couvrent qu’une faible partie des conditions aux limites possibles. En effet, pour chaque valeur du genre g possible, les trois « familles » précédentes correspondent aux polygones fondamentaux métriques avec le moins d’arêtes possibles : $4g$ et $2(2g + 1)$. Or, il est possible de construire des conditions aux limites périodiques telles que le polygone fondamental possède jusqu’à $6(2g - 1)$ arêtes. Entre ces deux extrêmes, une multitude de polygones fondamentaux métriques sont possibles : pour un polygone fondamental associé au pavage $\{p, q\}$, q est un entier devant vérifier $q = 2(1 + (2g - 1)/v)$ où v est le nombre de sommets du graphe associé^{†14} (voir Tab. 4.1). Ainsi, seules certaines valeurs de v permettent de construire un polygone fondamental métrique.

Chacun des polygones possibles décrits ci-dessus possède au moins un (mais souvent plusieurs) graphe associé conduisant ainsi à au moins un appariement possible. Comment obtenir pour chacun de ces polygones les appariements permettant de construire des conditions aux limites périodiques valables ? Ne connaissant pas de moyens permettant de déterminer tous les appariements possibles sans énumérer tous les graphes possibles, il est préférable d’essayer d’exhiber une ou plusieurs « familles » de graphes permettant de construire un appariement pour chaque polygone fondamental métrique possible. Ainsi, en essayant de généraliser un des graphes obtenus pour le 18-gone avec $g = 2$ [120], on obtient facilement la « famille » détaillée en figure 4.15 : le graphe de genre g possède $3(2g - 1)$ arêtes pour $2(2g - 1)$ sommets de coordinence égale à 3. Ce graphe possède une unique marche fermée conduisant ainsi à un seul appariement.

En s’inspirant de cette dernière « famille » de graphes, on peut exhiber un appariement pour tous les polygones métriques fondamentaux possibles. En effet, pour un

^{†14}A noter que le cas $v = 4$ est impossible quelque soit g car q doit alors vérifier $q = g + \frac{3}{2}$ et être entier.

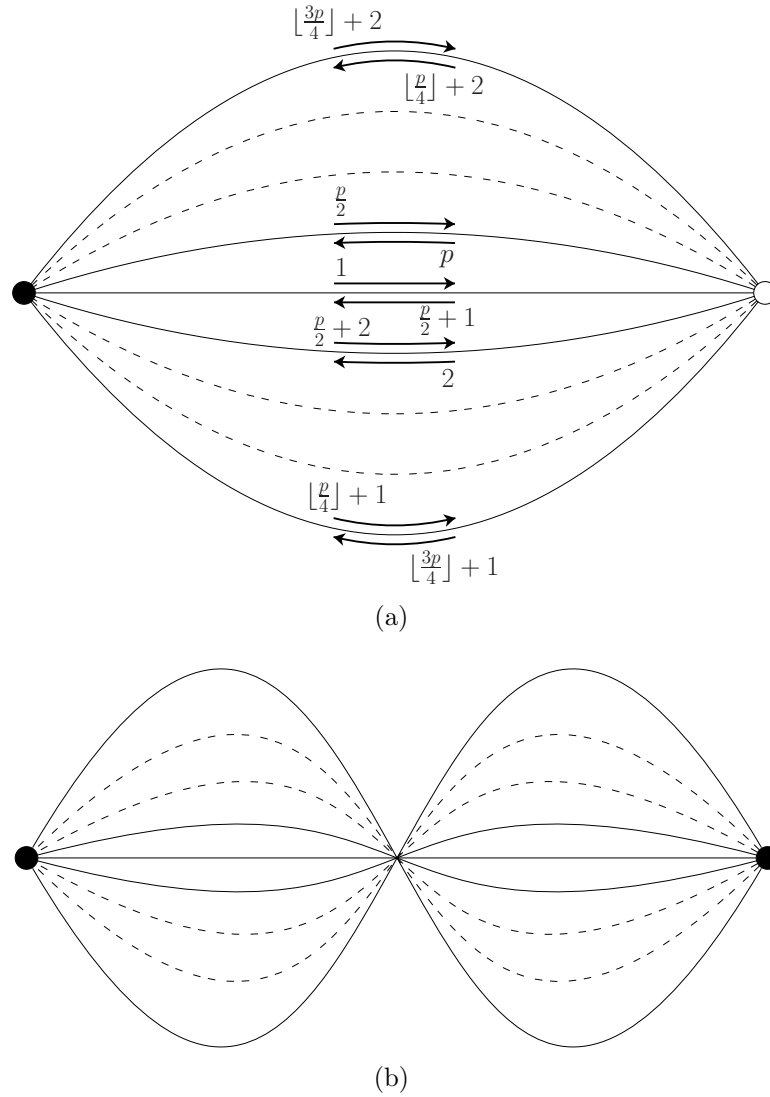


FIGURE 4.13 – (a) Graphe décoré de la troisième « famille » de conditions aux limites périodiques dans H^2 quelque soit le genre $g \geq 2$. Cette « famille » est une généralisation du cas Euclidien hexagonal retrouvé pour $g = 1$ (voir Fig. 4.4). Le polygone fondamental correspondant est similaire à celui de la figure 4.11b avec $p = 2(2g + 1)$. Ici, $[p/4] = g$, $[3p/4] = 3g + 1$, etc. et g est pair. Pour g impair, il suffit d’interchanger $[p/4]$ et $[3p/4]$. (b) Version du même graphe avec torsion. Les rotations sont alors identiques pour les deux sommets. Les graphes présentés en (a) et (b) sont strictement équivalents car ils ne sont que deux représentations planaires différentes du même graphe plongé dans le tore à g trous (voir Fig. 4.14).

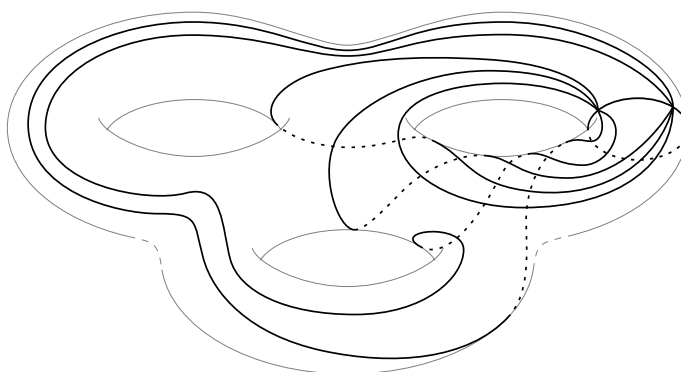


FIGURE 4.14 – Surface compacte obtenue après avoir accolé entre-elles les arêtes appariées du polygone fondamental de la figure 4.11b avec $p = 2(2g + 1)$, ici avec $g = 3$. Le graphe planaire associé est représenté en figure 4.13.

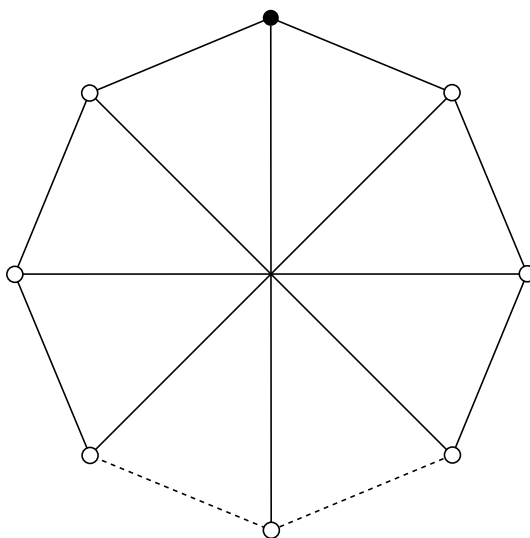
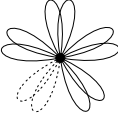

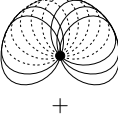
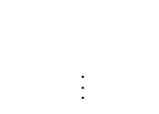
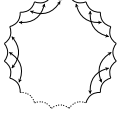
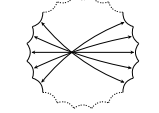


FIGURE 4.15 – Graphe décoré correspondant à la « famille » $q = 3$ (voir colonne de droite du tableau 4.1). Ce graphe de genre g possède $3(2g - 1)$ arêtes pour $2(2g - 1)$ sommets de coordinence égale à 3. Augmenter g d'une unité revient simplement à ajouter deux sommets, la structure du graphe restant inchangée. Une seule marche fermée est possible sur ce graphe, ce qui conduit à un unique appariement pour le polygone fondamental associé (d'autres appariement sont tout de même possibles, mais ne sont pas décrits par le graphe présenté ici).

TABLE 4.1 – Éléments de classification des conditions aux limites périodiques dans le plan hyperbolique (pour un polygone fondamental métrique et un espace quotient associé compact).

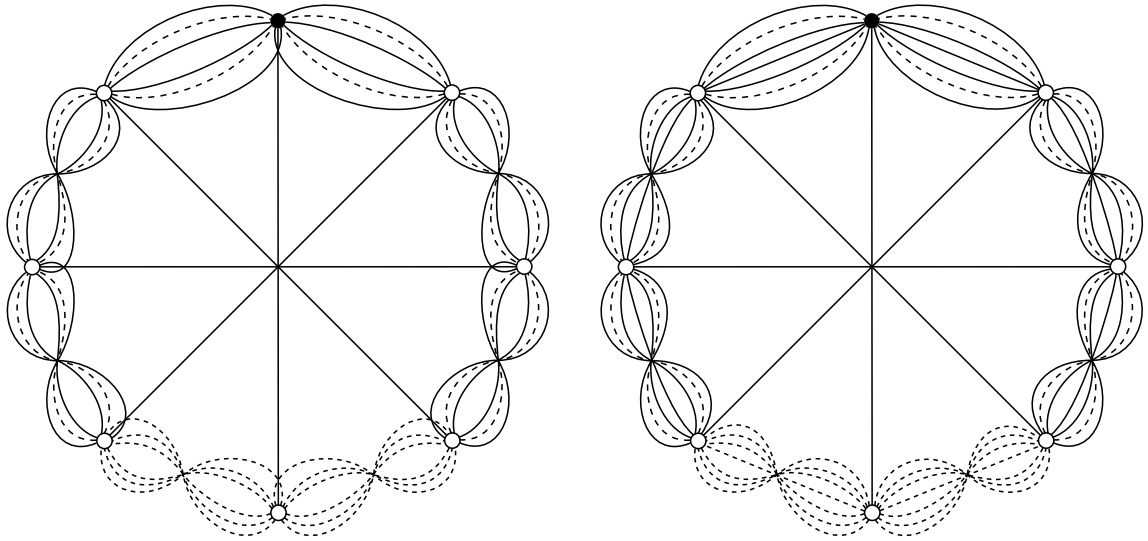
Genre de l'espace quotient		$g \geq 2^a$			
		$2N_{min}$ = $4g$	$4g + 2$...	$2N_{max}$ = $6(2g - 1)$
Nombre d'arêtes de la cellule de base					
Pavage associé		$\{4g, 4g\}$	$\{2(2g + 1), 2g + 1\}$	Peut ne pas exister ^b	$\{6(2g - 1), 3\}$
Graphe	Nombre d'arêtes	$2g$	$2g + 1$...	$3(2g - 1)$
	Nombre de sommets	1	2	...	$2(2g - 1)$
	Coordinance des sommets	$4g$	$2g + 1$	Peut ne pas exister ^b	3
	Nombre de graphes possibles	$\geq 2^c$	≥ 1	Peut ne pas exister ^b	$\geq 5^d$
	Marches fermées autorisées et décorations			...	?
				...	?
Polygone fondamental	Nombre d'appariements possibles	$\geq 2^c$	≥ 1	Peut ne pas exister ^b	$\geq 8^d$
	Familles d'appariements			...	?

^a On retrouve le cas Euclidien en prenant $g = 1$.

^b Chaque sommet (du polygone et donc du graphe) a une coordinaire égale à q qui doit satisfaire $q = 2(1 + (2g - 1)/v)$ où v est le nombre de sommets du graphe, lui-même donné par la relation d'EULER (voir équation (4.8)). Si q n'est pas entier, le polygone fondamental ainsi que le pavage correspondant ne sont alors pas réguliers, ce qui n'est pas envisagé ici car nous nous limitons au cas d'un polygone fondamental métrique.

^c Excepté dans le cas Euclidien où ce nombre est égal à 1.

^d Le cas $g = 2$ (voir [120]) est supposé donner une limite inférieure.



(a) Graphe dont le nombre d'arêtes e est relié au nombre de sommets v par $e = (2m + \frac{1}{2})v$ avec $m \in \mathbb{N}^*$

(b) Graphe dont le nombre d'arêtes e est relié au nombre de sommets v par $e = (2m + \frac{3}{2})v$ avec $m \in \mathbb{N}^*$

FIGURE 4.16 – Graphes décorés correspondant aux « familles » où le nombre de sommets du graphe v est pair. Ces graphes décrivent les appariements des polygones fondamentaux correspondant aux colonnes paires possibles du tableau 4.1 (v est en effet l'indice de chaque colonne).

pavage $\{p, q\}$, on a la relation suivante $\frac{p}{q} = v$ où v est le nombre de sommets du graphe associé. Or $p = 2e$, avec e le nombre d'arêtes du graphe, ce qui donne $e = \frac{q}{2}v$. Dans le précédent graphe, on avait $e = \frac{3}{2}v$ quelque soit la valeur de g . Ainsi, en trouvant des familles de graphes où $e = \frac{n}{2}v$ avec n entier et $n > 1$, on peut associer un appariement à chaque polygone métrique fondamental possible. De plus, l'équation (4.8) nous donne des conditions sur n : si v est pair, e doit être impair, ce qui implique n impair. Au contraire, si v est impair, e doit être pair et n doit alors être un multiple de 4.

Trois « familles » de graphes permettent de couvrir tous ces cas. Tout d'abord, pour v pair les deux « familles » de graphes présentées en figures 4.16a et 4.16b vérifient respectivement, quelque soit g , $e = (2m + \frac{1}{2})v$ et $e = (2m + \frac{3}{2})v$ avec m entier non nul, ce qui correspond bien à n impair. Pour v impair, la « famille » représentée dans la figure 4.17 vérifie, quelque soit g , $e = 2mv$ avec m entier non nul, ce qui correspond bien à n multiple de 4.

Ainsi, pour tout polygone métrique fondamental, on peut trouver un appariement à partir de ces graphes.

4.3.3 Choisir des conditions aux limites périodiques appropriées

Maintenant que nous avons esquissé une classification des différentes conditions aux limites possibles dans le plan hyperbolique, ainsi qu'un moyen de doter tout polygone fondamental métrique d'un appariement adéquat, il est nécessaire de détailler com-

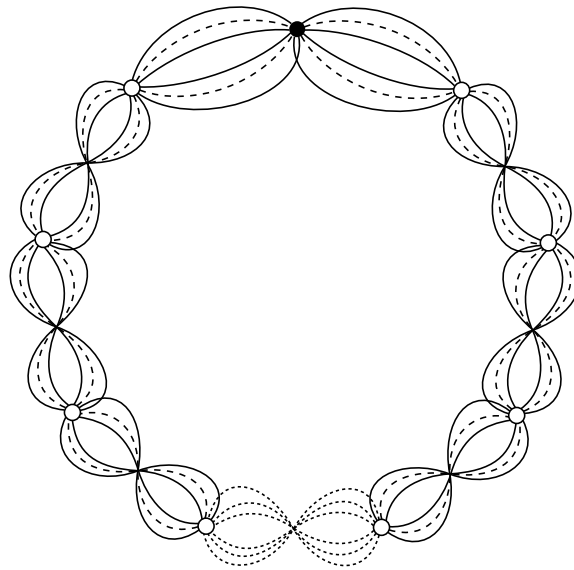


FIGURE 4.17 – Graphe décoré correspondant à la « famille » où le nombre de sommets du graphe v est impair. Ce graphe décrit l'appariement des polygones fondamentaux correspondant aux colonnes impaires possibles du tableau 4.1.

ment choisir des conditions aux limites périodiques adaptées à un problème physique donné. Ces dernières doivent alors répondre à des contraintes imposées par différentes caractéristiques du système physique envisagé : la symétrie de la cellule peut jouer un rôle important dans certains cas comme, par exemple, l'étude de phases ordonnées. La surface de cette même cellule permet également d'ajuster la densité du système ou bien de mener une étude en taille finie à densité constante, comme cela peut être utile près d'un point critique.

Comme nous allons le voir, le choix de conditions aux limites périodiques diffère selon que l'on envisage un système sur réseau ou non. C'est pourquoi, nous commencerons par détailler la procédure de choix dans le cas général, puis nous traiterons le cas d'un système sur réseau où des contraintes supplémentaires apparaissent.

Généralités

Tout d'abord, d'après la relation (4.4), l'aire d'un polygone fondamental est un multiple de $4\pi\kappa^{-2}$, ce qui l'empêche de varier continûment de zéro à l'infini : pour une courbure donnée, les aires accessibles forment alors un ensemble infini mais dénombrable. Contrairement au cas Euclidien où il suffit d'appliquer une homothétie à un polygone fondamental pour en changer son aire dans n'importe quelle proportion, dans le plan hyperbolique il est nécessaire de changer le genre du polygone fondamental. Or, en plus de modifier l'aire du polygone de manière discrète, cela implique également un changement de symétrie de la cellule. Il en résulte que deux polygones d'aires différentes sont associés à des pavages différents du plan hyperbolique. Un polygone fondamental métrique est donc complètement caractérisé, si l'on fait abstraction de l'appariement de ses arêtes, par son genre g et son nombre d'arêtes $2N$. Ainsi, à chaque couple $\{g, N\}$

correspond un pavage $\{p,q\}$ du plan hyperbolique tel que

$$\{p,q\} = \left\{ 2N, \frac{2N}{N-2g+1} \right\}. \quad (4.11)$$

Cependant, ce pavage peut être engendré par différents groupes Fuchsien Γ . Chaque groupe correspondant à un appariement différent des arêtes du polygone fondamental.

En résumé, le choix de conditions aux limites dans le plan hyperbolique appropriées à un système physique donné passe par le choix :

- de l'aire du polygone fondamental (parmi un ensemble discret à courbure fixée), ce qui impose la valeur de son genre g ,
- du nombre d'arêtes de ce polygone fondamental, ce qui fixe pour un genre g donné le pavage du plan hyperbolique associé,
- l'appariement des arêtes de ce polygone fondamental en utilisant le formalisme des graphes introduit précédemment, ce qui va alors déterminer le groupe Fuchsien Γ sous-jacent.

Ce dernier choix de l'appariement est le plus complexe d'un point de vue formel, mais aussi le plus délicat d'un point de vue physique. L'impact physique du choix entre deux appariements possibles pour un même polygone n'est pas évident. En effet, chaque appariement va autoriser certaines symétries et en interdire d'autres, mais lesquelles sont pertinentes pour le problème envisagé ? La manière dont l'appariement influe sur la physique du système considéré reste, pour nous, un problème ouvert.

Cette procédure de choix de conditions aux limites périodiques dans le plan hyperbolique s'applique à tous les systèmes continus, c'est-à-dire sans réseau sous-jacent, et donc aux modèles atomiques de liquides comme celui que nous avons étudié dans ce travail. Un exemple simple est détaillé dans le chapitre suivant via l'évolution d'une particule libre dans une cellule octogonale du plan hyperbolique. Plus de détails sont donnés dans les chapitres suivants.

Systèmes sur réseau

Dans le cas de systèmes sur réseau, de nouvelles contraintes apparaissent et la procédure de choix décrite plus haut devient alors incomplète. En effet, si l'on se réfère au cas Euclidien, les conditions aux limites compatibles avec un réseau donné doivent répondre à certains critères : si l'on considère le réseau carré dont la taille de la maille est a , le groupe discret d'isométries engendrant ce pavage possède pour générateurs les deux translations $T_{a\vec{x}}$ et $T_{a\vec{y}}$. Il est clair que dans ce cas, tout rectangle de côtés $m \times a$ et $n \times a$ avec m et n dans \mathbb{N}^* ou, si l'on se restreint à un polygone fondamental régulier, tout carré de côté $n \times a$ conviendra comme cellule de base pour des conditions aux limites périodiques. Dans un tel cas, les arêtes opposées du carré seront appariées afin d'obtenir des conditions aux limites périodiques valables. Le polygone fondamental ainsi obtenu (voir Fig. 4.1) correspond au pavage $\{4,4\}$ et au groupe discret d'isométries engendré par les translations $T_{na\vec{x}}$ et $T_{na\vec{y}}$. Ce groupe est un sous-groupe du groupe associé au pavage original (maille de taille a) : les deux groupes sont alors dits compatibles. Dans le cas du plan hyperbolique cette notion de compatibilité se généralise de la

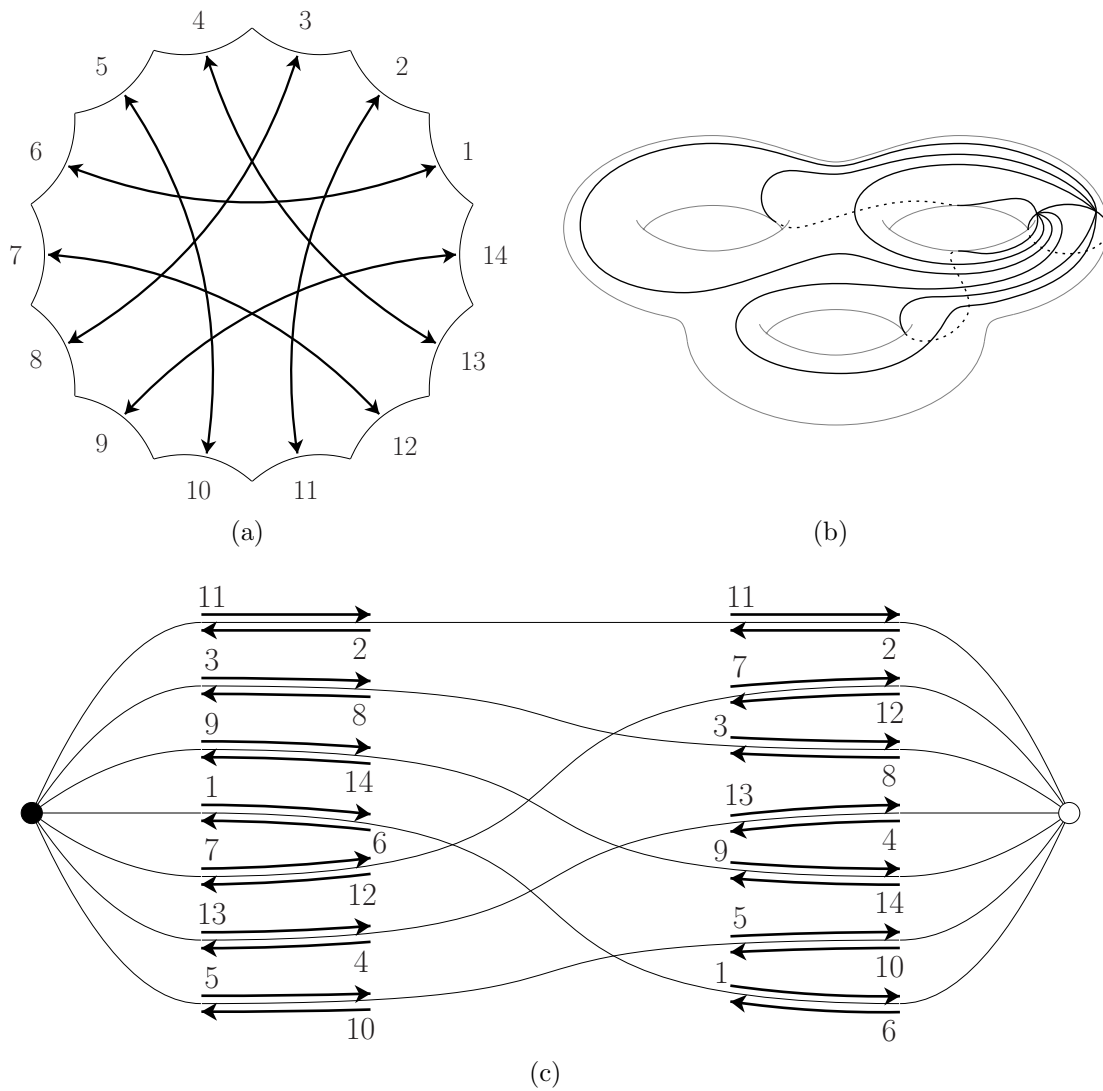


FIGURE 4.18 – Conditions aux limites périodiques avec $g = 3$ et $2N = 14$ conduisant au pavage $\{14,7\}$: (a) polygone fondamental et appariement, (b) espace quotient associé et graphe et (c) graphe décoré et marche fermée.

manière suivante : le groupe Fuchsien associé au polygone fondamental correspondant aux conditions aux limites périodiques doit être un sous-groupe normal^{‡15} du groupe Fuchsien associé au réseau [121, 122].

Afin de mieux visualiser la compatibilité entre pavage et conditions aux limites périodiques, prenons l'exemple du pavage $\{3,7\}$. Le sous-groupe normal compatible avec ce pavage et dont le polygone fondamental associé possède le genre et donc l'aire les plus faibles a été décrit pour la première fois dans [118] : le polygone fondamental est un 14-gone de genre $g = 3$ doté de l'appariement détaillé en figure 4.18a. Le pavage

^{‡15}Un sous-groupe normal Σ d'un groupe Γ est un sous-groupe invariant par conjugaison, c'est-à-dire tel que pour tout $(\sigma, \gamma) \in \Sigma \times \Gamma$, $\gamma\sigma\gamma^{-1} \in \Sigma$. Si Γ est abélien, alors tous ses sous-groupes sont normaux, ce qui n'est pas le cas des groupes Fuchsien et rend donc ici la sélection de sous-groupes normaux plus complexe que dans le cas Euclidien.

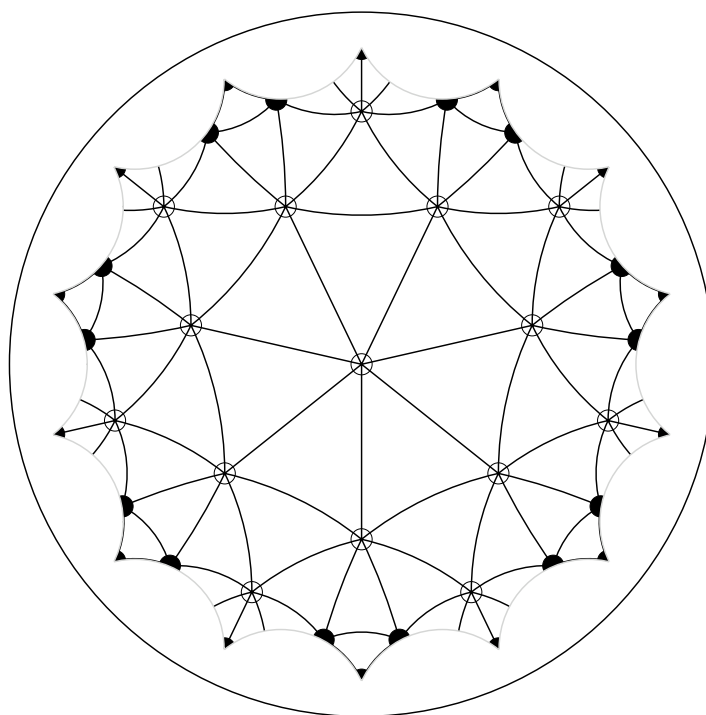


FIGURE 4.19 – Conditions aux limites périodiques les plus simples pour un réseau $\{3,7\}$ (représentées dans le modèle du disque de Poincaré) : la cellule de base est un 14-gone dont les faces sont appariées comme indiqué en figure 4.18a. Les sommets du réseau indiqués en noir sont dupliqués (voir texte).

engendré par ces conditions aux limites périodiques est le pavage $\{14,7\}$ et l'on peut voir sur la figure 4.19 que la cellule de base de ce pavage contient 24 sommets du réseau $\{3,7\}$. Les sommets du réseau présents sur les arêtes ou sommets de la cellule de base (représentés par des disques noirs sur la figure 4.19) sont dupliqués, c'est-à-dire que plusieurs d'entre eux peuvent représenter le même sommet du réseau, en particulier deux sommets présents sur des arêtes appariées ne constituent qu'un seul et même sommet.

L'énumération de tous les sous-groupes normaux permet d'envisager d'augmenter le genre et donc l'aire du polygone fondamental. Cette énumération est esquissée dans la référence [123] et détaillée dans l'annexe B. Dans le cas du réseau $\{3,7\}$, cela conduit par exemple à des polygones fondamentaux possibles de genre $g = 7, 14, 118, 146, \dots$

Chapitre 5

Mise en oeuvre des simulations

Comme résumé précédemment, l'étude de la dynamique de systèmes plongés dans le plan hyperbolique par le biais de simulations numériques peut permettre une meilleure compréhension du lien entre frustration et transition vitreuse. Cependant, les difficultés liées à la métrique hyperbolique, qu'elles soient conceptuelles comme les conditions aux limites périodiques détaillées dans le chapitre précédent ou plus pratiques comme nous allons le voir dans ce chapitre, avaient empêché jusqu'à présent l'implémentation de telles simulations numériques. La mise en place d'un algorithme de Dynamique Moléculaire nécessite en effet de nombreuses adaptations aux spécificités de la métrique hyperbolique.

5.1 Algorithme de Dynamique Moléculaire dans le plan hyperbolique

5.1.1 Spécificités de la métrique

L'utilisation de la représentation du disque de POINCARÉ (voir annexe A) directement au sein de l'algorithme et non comme simple système de visualisation représente la solution la plus simple et la plus rapide pour l'adaptation de l'algorithme de Dynamique Moléculaire au plan hyperbolique. Nous allons maintenant détailler les raisons de ce choix.

S'affranchir de la notion de vecteur

Afin d'écrire l'équation du mouvement des particules, nous avons utilisé l'équation de NEWTON en l'adaptant aux spécificités du plan hyperbolique. Dans un espace Euclidien, l'équation est intrinsèquement vectorielle, car reliant entre eux les deux vecteurs que sont la force totale appliquée sur une particule et son accélération. Cependant, dans un espace courbe la notion de vecteur et d'algèbre linéaire associé n'est valable que localement. En effet, en tout point p d'un espace courbe, on peut définir un espace Euclidien de même dimension et tangent à l'espace courbe en p . Cet espace tangent contiendra alors les vecteurs définis en p . A noter que pour un point voisin de p , l'espace tangent sera différent. Ainsi, le transport d'un vecteur entre deux points va dépendre du chemin emprunté entre ces deux points [124, 49] (voir la figure 5.1).

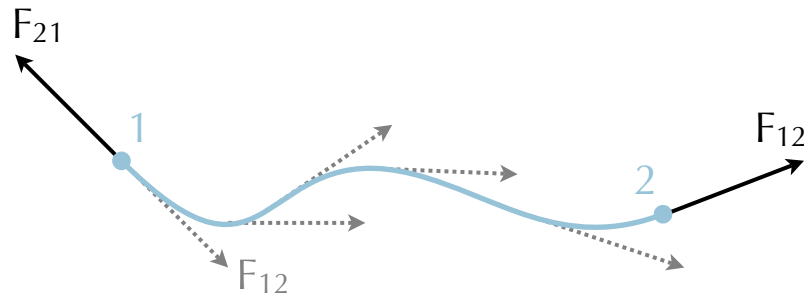


FIGURE 5.1 – Forces dans un espace courbe. La force F_{12} appliquée par la particule 1 sur la particule 2 est transportée de la particule 2 à 1 le long de la géodésique (courbe bleutée) et est bien opposée à la force F_{21} dans l'espace tangent au point 1. Le principe d'action et de réaction est donc bien vérifié.

Pour deux particules en interaction (via un potentiel à symétrie sphérique) se pose alors la question suivante : dans quelle direction est orientée la force exercée par une particule donnée sur la particule avec laquelle elle interagit ? Dans le cas Euclidien, les forces sont alignées sur l'axe reliant les deux particules en interaction. Cette droite peut aussi être vue comme la géodésique reliant les deux particules ponctuelles. Plus généralement, dans un espace courbe, l'interaction va se propager le long des géodésiques^{‡1}, le long desquelles les vecteurs forces seront alignés (voir figure 5.1). Ainsi, il est nécessaire de calculer la géodésique reliant deux particules en interaction afin de déterminer les directions des forces subies par chaque particule. Ces directions n'ont alors aucune raison d'être identiques. Le principe d'action et de réaction n'en est pas moins respecté car transportée le long de la géodésique de son point d'application jusqu'à la particule l'engendrant, la force va alors changer de direction et sera alors exactement opposée à l'autre force. Le principe d'action et de réaction est donc vérifié dans le plan tangent une fois les deux vecteurs-forces ramenés au même point (voir figure 5.1).

Lors du calcul des forces dans la simulation de Dynamique Moléculaire, il est donc nécessaire de déterminer pour chaque paire de particules la géodésique les joignant, ce qui d'un point de vue numérique est assez long. Cependant, en travaillant directement dans la représentation du disque de POINCARÉ, une particularité géométrique de celui-ci permet de s'affranchir de tout calcul pénalisant de géodésique. En effet, dans cette représentation, les géodésiques sont les arcs de cercle formant un angle droit avec le cercle unité appelé l'Absolu et représentant l'infini du plan hyperbolique (voir annexe A). Dans le cas particulier où elles passent par le centre du disque de POINCARÉ, ces géodésiques deviennent des diamètres et donc des droites.

Afin de tirer partie de cette particularité pour simplifier les simulations, il est nécessaire de translater tour à tour les particules (accompagnées de leurs voisines) au centre du disque afin d'effectuer les opérations nécessaires : calcul des forces et intégration de l'équation du mouvement, calcul de distances, de fonctions de corrélations, etc. Par « translation », on entend ici translation hyperbolique (voir annexe B) qui, dans le

^{‡1}A noter que pour une interaction réelle, celle-ci se propagera par l'intermédiaire de particules élémentaires se déplaçant également le long des géodésiques de l'espace-temps.

disque de POINCARÉ, correspond à la transformation suivante (de \mathbb{C} dans \mathbb{C}) :

$$z \longmapsto \frac{z - v}{1 - \bar{v}z} \quad (5.1)$$

où $z, v \in \mathbb{C}$ et \bar{v} est le conjugué de v . $z = x + iy$ dénote les coordonnées (x, y) d'un point quelconque dans le disque de POINCARÉ et v est le générateur de la translation et correspond aux coordonnées du point renvoyé à l'origine par cette translation.

L'utilisation de cette particularité du disque de POINCARÉ nous a été suggérée par RÉMY MOSSERI.

Algorithme de Verlet

Le principe d'une simulation numérique par Dynamique Moléculaire consiste à intégrer temporellement (de manière discrète) les équations du mouvement. Pour cela, à chaque pas de temps, toutes les forces sont recalculées avec les nouvelles positions des particules, puis une intégration numérique des équations de Newton pour chaque particule est effectuée afin de mettre à jour les positions des particules. Cette procédure est répétée à chaque pas de temps. L'intégration numérique des équations du mouvement peut être effectuée de diverses manières, mais nous avons utilisé l'algorithme de VERLET pour sa simplicité et son efficacité (il respecte extrêmement bien le principe de conservation de l'énergie ainsi que l'invariance par renversement du temps, aux imprécisions numériques près ; il s'agit d'un algorithme symplectique, c'est-à-dire qu'il conserve le volume de l'espace des phases) :

$$\vec{r}_i(t + \delta t) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t - \delta t) + \frac{\delta t^2}{m} \sum_{j \neq i} \vec{f}_{ij}(\vec{r}_j - \vec{r}_i) \quad (5.2)$$

où \vec{r}_i représente la position de la particule i , δt le pas de temps, m la masse d'une particule et \vec{f}_{ij} la force exercée par la particule j sur la particule i . Le choix du pas de temps doit être effectué de manière à ne pas commettre trop d'erreurs numériques afin de conserver l'énergie du système. Ce pas de temps est typiquement de l'ordre de $10^{-3}\tau$ à $10^{-4}\tau$. Dans ce type d'algorithme, l'essentiel du temps de calcul correspond à la détermination des forces, car pour chaque particule il faut calculer les forces avec toutes les autres particules du système. Habituellement, pour toutes les études numériques de système utilisant des interactions de type LENNARD-JONES, la portée du potentiel utilisé étant faible, il est commode de le tronquer à une distance de quelques σ ($2,5\sigma$ dans notre cas). L'avantage retiré de cette troncature est clairement le gain de temps de calcul. Pour une particule, le calcul des forces ne porte alors plus sur l'ensemble du système, mais uniquement sur les voisins contenus dans le cercle défini par le rayon de coupure du potentiel tronqué.

Dans le plan hyperbolique, notre adaptation de l'algorithme de VERLET passe par l'emploi de la métrique du disque de POINCARÉ qui permet d'utiliser les caractéristiques des géodésiques passant au centre du disque qui sont alors de simples diamètres. Cette propriété permet d'effectuer chaque pas de l'algorithme de VERLET en plaçant successivement les particules au centre, puis en calculant les forces et, enfin, en déplaçant la particule en question le long de la géodésique^{†2} en fonction de la force appliquée.

^{†2}dont la direction est déterminée par la résultante des forces dont la somme est effectuée dans le plan tangent.

L'avantage réside dans le fait que l'on s'affranchit alors de tout calcul explicite de géodésique (autre que trivial pour les diamètres du disque de POINCARÉ) et que l'on se place dans un cas très proche du cas euclidien, ce qui permet d'adapter facilement l'algorithme de VERLET.

Plus précisément, il s'agit de translater chaque particule de coordonnée v , et ses voisines^{†3}, en utilisant la translation de générateur v (voir l'équation (5.1)) de manière à ce que celle-ci soit au centre. Le calcul des forces subies par la particule au centre est alors effectué, puis la particule est déplacée le long d'un des diamètres en fonction de la force appliquée. Il suffit enfin de faire la translation inverse (de générateur $-v$) pour ramener la particule considérée à sa position initiale décalée du déplacement dû aux forces. La procédure est ainsi répétée en parallèle afin que la mise à jour des positions s'effectue simultanément pour toutes les particules.

Il reste maintenant à détailler la manière dont les forces sont calculées. On sait en effet qu'elles sont tangentes aux géodésiques, mais étant donné que le modèle du disque de POINCARÉ ne conserve pas les distances, comment exprimer la force en fonction de la distance dans le disque de POINCARÉ? Tout d'abord, plaçons nous dans le cas où la force est calculée au centre du disque. Dans ce cas, deux particules en interaction, l'une au centre et l'autre sur un diamètre, auront une énergie d'interaction égale à $U(s(\rho))$ où $U(s)$ est donné par l'équation (3.9) et ρ représente la distance au centre dans le disque de POINCARÉ ($\rho < 1$). Or s et ρ sont reliés par la relation suivante : $s = 2 \tanh^{-1}(\rho)$. La force le long du diamètre est donc donnée (au signe près) par :

$$\frac{dU(s(\rho))}{d\rho} = \frac{ds}{d\rho} \frac{dU(s(\rho))}{ds} = -\frac{2}{1-\rho^2} f(s(\rho)) \quad (5.3)$$

où la force $f(s) = -U'(s)$. On peut noter que $\frac{dU(s(\rho))}{d\rho} \underset{\rho \rightarrow 1}{\sim} \frac{e^{\kappa s}}{(\kappa s)^7}$, ce qui une fois de plus rappelle la nécessité de tronquer le potentiel afin que la force ne diverge pas. Nous pouvons alors écrire l'algorithme de VERLET adapté à la représentation du disque de POINCARÉ :

$$\vec{r}_i(t + \delta t) = -\vec{r}_i(t - \delta t) + \frac{\delta t^2}{m} \sum_{j \neq i} \frac{2}{1 - |\vec{r}_{ij}|^2} \vec{f}_{ij}(s(|\vec{r}_{ij}|)) \quad (5.4)$$

où m est la masse de la particule i et $\vec{r}_i(t) = 0$ car la particule est placée au centre du disque, que l'on choisi comme origine du plan hyperbolique. Notons qu'il est nécessaire de translater la particule virtuelle correspondant au pas de temps précédent $\vec{r}_i(t - \delta t)$.

La partie concernant le calcul des forces étant celle prenant le plus de temps de calcul, le potentiel et la force ont été tabulés afin d'accélérer la simulation^{†4}. D'autres opérations telles que la dépendance entre s et ρ ont également été tabulées car elles comportent des opérations de trigonométrie hyperbolique, coûteuses en temps de calcul.

La tabulation de certaines expressions fréquemment utilisées constitue la première étape (et la plus simple) d'optimisation de la vitesse d'exécution de la simulation. Les

^{†3}Il s'agit des particules en interaction avec la particule située en v , c'est-à-dire celles situées à une distance inférieure à la coupure du potentiel égale à $2,5\sigma$.

^{†4}La tabulation consiste à discrétiser le potentiel et le calculer à l'avance pour chaque distance. Le résultat est ensuite stocké en mémoire, pour être lu en temps voulu. Le gain de temps obtenu par cette méthode est typiquement d'un facteur 10 et la précision de la simulation n'est pas affectée si le pas de discrétisation du potentiel est suffisamment faible.

deux parties suivantes traitent de méthodes plus complexes permettant des gains de temps supplémentaires.

5.1.2 Voisinage d'une particule

Dans une simulation de Dynamique Moléculaire, la tâche principale consiste à calculer l'interaction entre particules, car ce sont ces interactions qui induisent la dynamique du système. Cette partie de l'algorithme est également la plus consommatrice en temps de calcul. Cependant, le potentiel étant tronqué dans notre cas, le calcul des interactions ne s'effectue que sur un voisinage de chaque particule. Une des difficultés rencontrées dans la mise en place de cette simulation de Dynamique Moléculaire a été le suivi temporel et spatial du voisinage de chaque particule.

Table des voisins

Lors du calcul des forces, chaque particule n'interagit qu'avec les particules comprises dans un cercle de rayon $2,5\sigma$ autour de la particule considérée. Tester à chaque pas de temps si toutes les particules du système sont à l'intérieur de ce cercle paraît inutile car le voisinage de chaque particule évolue lentement par rapport au pas de temps, surtout pour un système dense et à basse température comme celui considéré dans cette thèse (voir la figure 3.7).

Ainsi, afin d'accélérer le calcul des forces, nous avons utilisé une table des voisins. Il s'agit, pour chaque particule, de répertorier toutes les particules dans son voisinage, c'est-à-dire dans un rayon de 3σ légèrement plus grand que le rayon de coupure du potentiel d'interaction. À chaque pas de temps, les forces sont calculées uniquement pour les particules dans ce voisinage (et non plus pour tout le système) qui est mis à jour régulièrement (typiquement tous les 20 pas de temps dans notre cas). Lors de chaque mise à jour, un test est effectué afin de vérifier que la fréquence de mise à jour est suffisante : un message d'erreur est créé si, lors de la mise à jour, une particule auparavant hors du voisinage apparaît dans la table des voisins directement au sein du rayon d'interaction de $2,5\sigma$. Ceci reflète le fait qu'entre les deux mises à jour une particule est apparue dans le voisinage sans être détectée et a pu rentrer dans le rayon d'interaction. La dynamique du système est alors faussée et l'énergie n'est plus conservée dans ce cas, car elle varie de manière discontinue au moment où la nouvelle particule apparaît dans la table des voisins.

On peut également noter que la mise à jour de la table des voisins s'effectue de manière relativement subtile à cause des conditions aux limites périodiques. Ainsi, lorsqu'une particule traverse une paroi de la cellule élémentaire contenant le système et qu'elle la réintègre par une autre face, son voisinage doit être mis à jour, ainsi que le voisinage de ses voisines. Dans notre cas, la table des voisins ne stocke pas uniquement le label des voisins, mais aussi la manière d'y accéder car si le voisinage s'effectue à travers une paroi, la particule doit tenir compte des conditions aux limites périodiques et savoir où et comment aller chercher son voisin. Cette mise à jour plus individuelle de la table des voisins doit donc être effectuée en plus de la mise à jour générale à intervalles de temps réguliers.

Passer de cellule en cellule

Dans le cas Euclidien, l'utilisation de conditions aux limites périodiques ne complique pas beaucoup la mise en place de simulations numériques. Dans le cas du plan hyperbolique, l'implémentation de conditions aux limites périodiques est plus complexe et se doit d'être suffisamment générale pour pouvoir traiter plusieurs conditions aux limites possibles (voir chapitre 4).

Le principe de base de l'implémentation des conditions aux limites périodiques est de déterminer où et comment faire entrer dans le système une particule ayant franchi une paroi de la cellule élémentaire contenant le système. C'est la règle d'appariement des faces propre à chaque condition aux limites périodique qui fixe où doit réapparaître la particule une fois qu'elle a quitté la cellule. Dans un espace Euclidien, il suffit de travailler avec le modulo des coordonnées des particules correspondant à la taille de la cellule, ce qui revient à effectuer des translations des particules. Dans le plan hyperbolique, les transformations à effectuer sont plus complexes que de simples translations euclidiennes, il s'agit d'isométries dont les générateurs sont tels que par l'action de cette transformation, l'image d'une face est la face avec laquelle elle est appariée (voir chapitre 4). De manière pratique, ces transformations sont décomposées en une translation hyperbolique, suivie d'une rotation. Ainsi, la particule subit une translation de la forme présentée dans l'équation (5.1) où le générateur v correspond à la position du centre de la cellule adjacente. Cette cellule se superpose alors à celle d'origine. Une rotation (centrée sur l'origine) de la cellule superposée est alors appliquée afin de respecter l'appariement des faces. La particule réintègre ainsi la cellule d'origine par la bonne face et toute l'information de l'appariement des faces est alors encodée dans les valeurs des angles des rotations. Dans le cas des conditions aux limites octogonales utilisées le plus souvent dans cette thèse, ces angles sont égaux à $\pm\pi/2$.

Cependant, cette procédure n'est valable que pour les cas où la particule quitte le système par une face et non par un sommet, cas rares mais dont on doit tenir compte^{‡5}.

En pratique, deux implémentations différentes ont été introduites, chacune possédant ses propres avantages et inconvénients. La première méthode consiste à décomposer le passage par un sommet en de multiples passages par les faces des cellules (voir figure 5.2). Ainsi, lorsque la particule sort par une face, on répète la procédure de transport décrite plus haut jusqu'à ce que la particule réintègre la cellule du système. Cette méthode possède l'avantage de la simplicité et donc est facilement utilisable pour tout type de conditions aux limites périodiques. Cependant dans la pratique, elle se révèle plus lente que la seconde méthode qui, elle, est moins facile à adapter à tout type de conditions aux limites périodiques. En effet, cette seconde méthode ne décompose pas la transformation à effectuer pour la procédure de transport. Il faut alors déterminer au préalable pour chaque cellule adjacente l'angle de rotation qui sera appliqué après la translation du centre de ladite cellule vers l'origine. Dans le cas des conditions aux limites octogonales, on a par exemple des angles nuls ou égaux à $\pm\pi/2$ (voir figure 5.2).

Finalement, la figure 5.3 illustre la trajectoire d'une particule libre plongée dans le plan hyperbolique et se déplaçant au sein d'un octogone doté de conditions aux limites périodiques.

^{‡5}Le caractère discret de l'intégration temporelle des équations du mouvement rend ces événements moins rares, car entre deux pas de temps, une particule peut subir un déplacement tel qu'elle sort par une face mais arrive dans une cellule reliée par son sommet (voir figure 5.2).

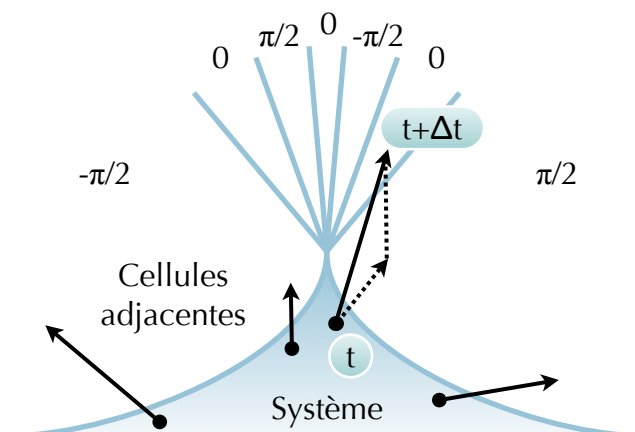


FIGURE 5.2 – Représentation du sommet de l’octogone utilisé avec les conditions aux limites périodiques $\{8,8\}$ (voir chapitre 4) et de ses 7 voisins. Les flèches représentent le déplacement de particules entre les pas de temps t et $t + \Delta t$. Dans le cas où la particule se retrouve dans une cellule reliée par son sommet au système, le chemin peut être décomposé en deux franchissements de cellules comme indiqué par les flèches en pointillés. Les angles indiqués concernent les rotations à effectuer, une fois la cellule associée translatée à l’origine.

5.1.3 Parallélisation et optimisation

Comme nous venons de le voir, la métrique hyperbolique complique les simulations de Dynamique Moléculaire, que ce soit à cause de l’emploi de fonctions de trigonométrie hyperbolique, des géodésiques qui, la plupart du temps, ne sont plus de simples droites, de la mise à jour de la table des voisins plus fréquente, des conditions aux limites périodiques plus complexes qui ralentissent donc le calcul des forces et la détermination de la table des voisins. Ainsi, pour un même nombre de pas de temps effectué, les simulations sont beaucoup plus longues que dans le cas Euclidien. De plus, afin d’explorer des frustrations de plus en plus faibles, le nombre de particules dans le système doit augmenter (rappelons que la cellule octogonale est la plus petite possible et que son aire est fixe), ce qui augmente également le temps des simulations. Enfin, l’étude de la dynamique vitreuse nécessite des simulations longues où le temps de relaxation varie d’au moins plusieurs décades lorsque la température diminue. Le nombre de pas de temps simulés doit donc pouvoir aller jusqu’à 10^8 ou 10^9 afin de pouvoir caractériser la dynamique d’un liquide visqueux. C’est pourquoi il a été nécessaire d’optimiser l’algorithme. Un facteur 50 a ainsi pu être gagné entre les premières versions et la version d’exploitation.

Pour des systèmes constitués de nombreuses particules, il a été également nécessaire de paralléliser la simulation, c’est-à-dire de l’adapter afin qu’elle puisse s’exécuter sur différents processeurs simultanément. Le calcul des forces et la mise à jour de la table des voisins étant les deux parties les plus consommatrices en temps de calcul, elles ont été parallélisées à l’aide de la librairie *MPI* qui permet la communication via l’envoi de messages entre différents processeurs. Ainsi, l’utilisation d’un cluster présent au laboratoire a permis de gagner un facteur 15 à 20 supplémentaire^{‡6}. Le cluster en

^{‡6}Ce facteur varie selon le nombre de particules et selon les paramètres de la simulation.

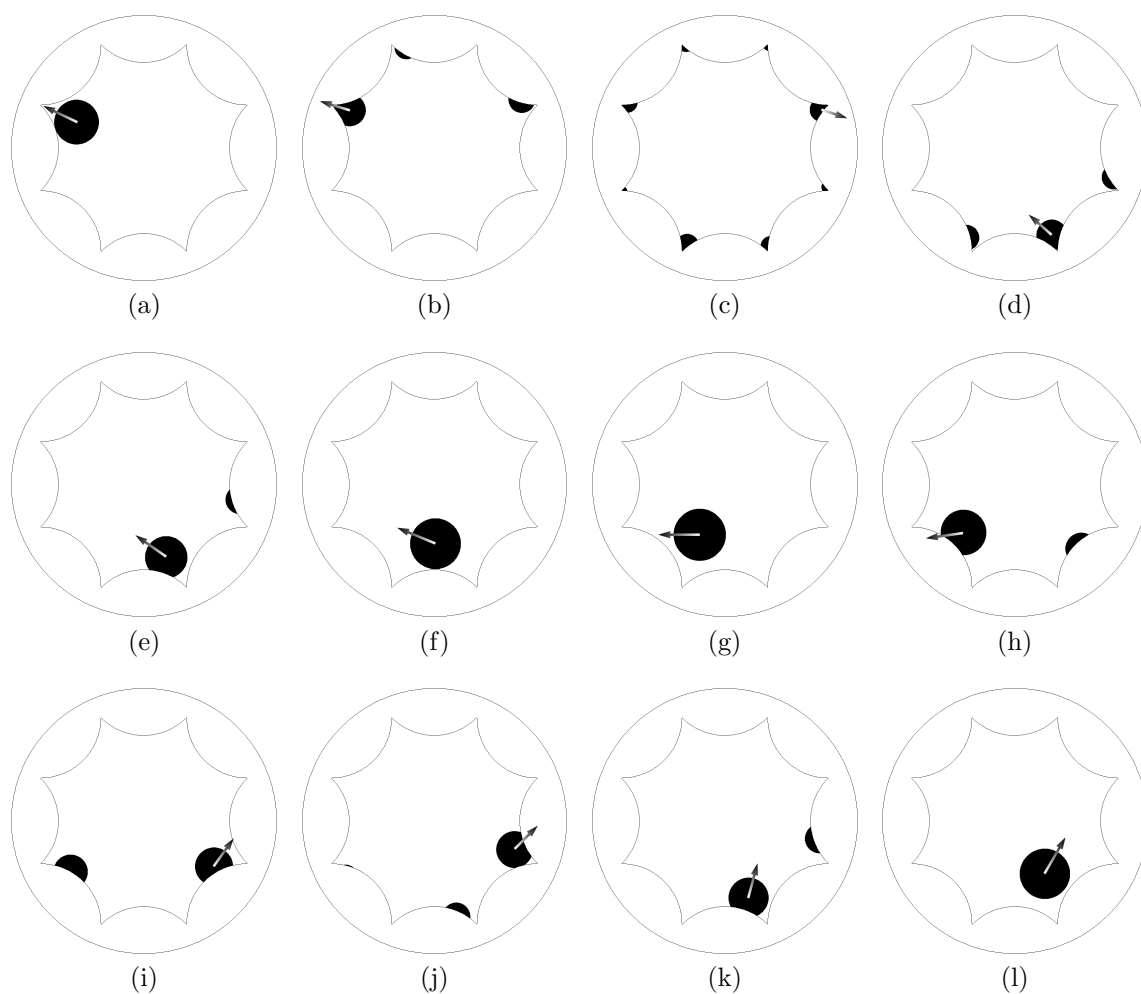


FIGURE 5.3 – Instants successifs de la trajectoire d’une particule libre évoluant sur le plan hyperbolique dans la représentation du disque de POINCARÉ, avec l’utilisation des conditions aux limites périodiques détaillées dans la figure 4.7a. La trajectoire de la particule suit les géodésiques de l’espace qui, dans cette représentation, sont des arcs de cercles, les flèches indiquant la direction de la vitesse de la particule. On peut remarquer que le fait que la particule possède ici une taille finie (un disque) complique la manière dont celle-ci traverse les frontières de l’octogone.

question possède une puissance de calcul théorique de l'ordre de 200 Gflops^{‡7}.

Grâce à ces différentes améliorations, le nombre de pas de temps simulés pour chaque température est de l'ordre de 10^7 pour le plus gros système composé de 26736 particules et de 10^9 pour le plus petit système composé de 267 particules, ce qui est plus faible que pour certaines simulations Euclidiennes de systèmes vitreux, mais permet tout de même l'étude de la dynamique vitreuse du système. Afin de prendre la mesure de l'effort numérique que cela représente, il est utile de mentionner un autre travail effectué de manière simultanée où des simulations numériques d'un système de sphères dures dans le plan hyperboliques ont été menées [125, 126]. Dans ces simulations, le nombre de pas de temps simulés n'a pas été donné et le système considéré comporte seulement 10 particules. De plus, les auteurs mentionnent le régime de faible frustration que nous explorons comme totalement inaccessible avec les ordinateurs actuels. . .

5.2 Les différentes observables

L'exploration et la caractérisation du comportement du système passe par le calcul de grandeurs appropriées. Par exemple, dans notre cas, il s'agit de caractériser à la fois la structure et la dynamique du liquide et d'étudier le lien éventuel entre les deux.

5.2.1 Observables statiques

La caractérisation de la structure du système s'est effectuée à différents niveaux à l'aide des trois principales observables que nous allons maintenant décrire.

Fonction de distribution de paires

L'observable usuelle permettant de caractériser de manière quantitative la structure d'un système de particules est la fonction de distribution de paires qui comme son nom l'indique quantifie la distribution moyenne de particules autour d'une particule donnée. Dans un système uniforme et isotrope, cette distribution est moyennée sur les angles et ne dépend donc que de la distance entre particules. Elle s'écrit de la manière suivante pour un système de N particules de densité ρ :

$$g(|\vec{r}|) = \frac{1}{\rho N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i + \vec{r}_j) \right\rangle, \quad (5.5)$$

où \vec{r}_i dénote la position des centres de particules. Numériquement, cette distribution a été calculée en moyennant sur toutes les particules la distribution de paires autour d'elles. Pour chaque particule, le système est découpé en anneaux concentriques de largeur Δr autour de cette particule et l'on compte pour chacun d'eux le nombre de particules contenues N_p . Une fois N_p moyenné sur toutes les particules, la distribution s'exprime de la sorte :

$$g\left(\Delta r \left(j - \frac{1}{2}\right)\right) = \frac{1}{\rho N (S_{j+1} - S_j)} 2N_p(j) \quad (5.6)$$

^{‡7}c'est-à-dire de l'ordre de 10^{11} opérations en virgule flottante par seconde.

où j représente le j -ième anneau et S_j l'aire du disque de rayon Δr_j (voir l'annexe A pour son expression dans le plan hyperbolique).

Pour un système doté de conditions aux limites périodiques, cette fonction de distribution de paires ne peut être calculée pour des distances trop grandes. En effet, la périodicité des conditions aux limites entraîne des corrélations supplémentaires à partir d'une distance de l'ordre de grandeur de la taille linéaire du système. Dans le plan Euclidien pour des conditions aux limites carrées, cette distance limite est égale à $L/2$ pour un système de taille L . Dans le plan hyperbolique, les conditions aux limites périodiques sont plus complexes, ce qui rend plus difficile la détermination de cette distance limite. Une manière de la déterminer approximativement est de raisonner sur l'espace quotient des conditions aux limites périodiques constitué d'un tore à n trous. Les arêtes (de longueurs fixes et identiques) de la cellule forment un graphe sur ce tore, ce qui permet de pouvoir déterminer l'ordre de grandeur de la plus petite distance que l'on peut extraire de la considération du tore. En effet, celle-ci est égale à la moitié du plus court chemin fermé non homotope à un point sur le tore. Dans le cas Euclidien, cela est également valable car sur le tore à un trou les deux chemins les plus courts sont des cercles de périmètre égal à L (voir les chemins en gras sur la figure 4.1b). On retrouve bien une distance limite égale à $L/2$.

En pratique, dans le plan hyperbolique, cette distance semble être toujours de l'ordre de $L/2$ avec L la longueur des arêtes du polygone fondamental (voir chapitre 4). Pour la déterminer plus précisément, nous avons effectué des simulations en milieu liquide pour chaque type de conditions aux limites périodiques et regardé jusqu'à quelle distance la fonction de distribution de paires reste correcte, c'est-à-dire qu'elle tend vers une valeur proche de un (au-delà de cette distance limite, elle a tendance à tendre vers zéro).

Défauts topologiques

Comme nous l'avons vu précédemment, l'écart à l'ordre hexagonal est codé dans les défauts topologiques qui apparaissent dans le système. L'avantage du travail à deux dimensions est que ces défauts sont ponctuels, ce qui rend leur description et leur visualisation aisées. De plus ces défauts sont faciles à détecter car il suffit de compter le nombre de premiers voisins pour chaque particule (leur coordinence) et si celui-ci diffère de 6, la particule en question « porte » un défaut topologique (une disinclinaison) dont la charge dépend du nombre de voisins.

La coordinence d'une particule se détermine en calculant le diagramme de VORONOI associé à l'ensemble des particules. Par définition, chaque cellule de VORONOI est le lieu des points dont la particule la plus proche est celle associée la cellule. Le nombre de faces de la cellule de VORONOI indique alors la coordinence de la particule associée. Dans le plan euclidien, le diagramme de VORONOI se construit de la sorte :

- pour chaque particule, il faut tracer les médiatrices entre cette particule et l'ensemble des autres particules. La cellule de VORONOI est alors le polygone délimité par les médiatrices les plus proches de la particule considérée.
- Il faut répéter cette opération pour chaque particule.
- L'ensemble des polygones obtenus est alors appelé diagramme de VORONOI et il pave la portion de plan dans laquelle est plongé le système.

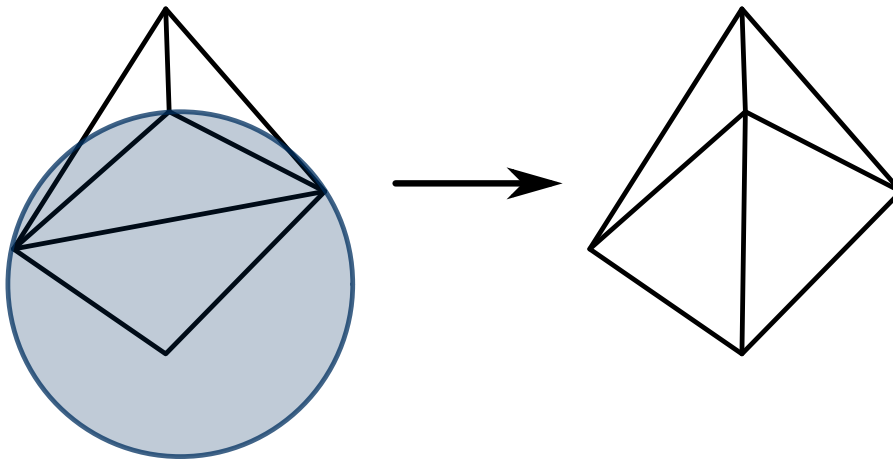


FIGURE 5.4 – Procédure de construction d'une triangulation de DELAUNAY en utilisant la propriété selon laquelle pour faire partie de la triangulation, un triangle ne doit avoir aucun autre vertex de la triangulation dans son cercle circonscrit.

Dans le cas d'un espace courbe, les médiatrices ne sont plus des droites et deviennent des géodésiques. Il devient alors plus difficile de construire le diagramme de VORONOI. Cependant, il existe une autre manière de calculer la coordonnée des particules ne nécessitant pas de déterminer les géodésiques : il s'agit de la triangulation de DELAUNAY qui est la construction duale de celle de VORONOI. Dans le cadre d'un espace courbe quelconque, la question de l'existence et de l'unicité de la triangulation de DELAUNAY se pose a priori [127], mais pour un ensemble de points suffisamment dense, l'existence et l'unicité d'une telle triangulation sont assurées. C'est bien le cas pour le régime de frustration (courbure) dans lequel nous nous plaçons. La triangulation possède même alors des propriétés identiques au cas Euclidien [127], c'est-à-dire que pour chaque triangle de la triangulation, le cercle circonscrit ne contient aucun autre vertex de la triangulation. La coordonnée d'une particule (ou du vertex associé) est donc le nombre de vertex directement reliés à cette particule. La manière de construire la triangulation de DELAUNAY consiste à utiliser la propriété du cercle circonscrit précédemment énoncée (voir figure 5.4). L'avantage par rapport au diagramme de VORONOI réside dans le fait qu'il n'est plus nécessaire de travailler avec les géodésiques car un cercle dans le plan euclidien reste un cercle dans le plan hyperbolique et, puisque la représentation est conforme, dans le disque de POINCARÉ (voir annexe A). Il suffit alors d'appliquer la procédure de triangulation euclidienne directement au disque de POINCARÉ pour obtenir la coordonnée de chaque particule.

Une fois la coordonnée de chaque particule déterminée, toutes les particules dont le nombre de voisins diffère de 6 correspondent alors à une disinclinaison dont la charge topologique q_{topo} dépend de la coordonnée z de la particule qui la porte : $q_{topo} = -\frac{\pi}{3}(z-6)$. Pour visualiser les disinclinaisons, nous avons affecté une couleur reflétant leur coordonnée à chacune d'entre elles : le noir pour 6 voisins, le rouge pour 7 voisins et le bleu pour 5 voisins. Pour les cas beaucoup plus rares (3,4,8,9,... voisins) d'autres couleurs proches du bleu ou du rouge sont utilisées. Ce code de couleur permet de repérer au premier coup d'oeil les régions hexagonales du système et les régions comportant des défauts. La figure 5.5 montre par exemple une configuration du système (le plus

grand simulé) composé à la fois de régions hexagonales et de régions de défauts 5 et 7, c'est-à-dire de disinclinaisons de charges topologiques respectives $+\frac{\pi}{3}$ et $-\frac{\pi}{3}$; les autres défauts plus rares n'apparaissent qu'aux températures élevées.

La visualisation des défauts permet ainsi de se rendre compte du degré et du type d'organisation présent dans le système de manière qualitative. De manière plus quantitative, la densité de défauts apporte des renseignements sur le degré d'organisation hexagonale ou hexatique présente dans le système. Nous verrons par la suite (voir la partie 6.3) que cette densité de défauts permet aussi des prédictions plus fines au niveau de l'organisation du système.

On pourrait également envisager de calculer des fonctions de corrélations entre défauts. Cependant, d'un point de vue pratique, les défauts ne sont pas attachés à une particule et ils sont donc difficiles à suivre au cours du temps. Ils peuvent également s'annihiler et apparaître, ce qui complique encore plus les choses. C'est pourquoi une autre voie a été suivie afin de déterminer les corrélations dans la structure.

Ordre hexagonal/hexatique

Dans les liquides surfondus, il est généralement admis que le ralentissement vitreux est un phénomène dû à la coopérativité entre molécules qui augmente lorsque la température diminue, c'est-à-dire que le nombre de molécules entrant en jeu dans un processus de relaxation devient de plus en plus grand. La question se pose de savoir si cette extension de la coopérativité est associée à un changement structural dans le système et plus particulièrement à l'extension d'une longueur de corrélation statique [16]. Une des motivations de cette thèse était donc d'étudier le lien entre structure et dynamique lors du ralentissement visqueux et donc de chercher une longueur de corrélation statique pertinente et de suivre son évolution lorsque la température du système diminue.

Dans le système étudié, l'ordre hexatique ou hexagonal local se traduit par une corrélation entre particules. Afin de quantifier l'extension de cette corrélation, on peut étudier la fonction de corrélation spatiale du paramètre d'ordre complexe (voir l'équation (3.1)) dont l'amplitude reflète l'organisation hexagonale locale et la phase l'orientation de cet hexagone. Ainsi, deux régions dont le paramètre d'ordre possède un module proche de un, mais dont la phase diffère seront deux régions possédant une organisation hexagonale, mais distinctes car séparées par une région comportant des défauts topologiques.

La présence de disinclinaisons « libres » induites par la frustration empêchant l'extension à l'ensemble du système de l'ordre hexatique, la fonction de corrélation spatiale du paramètre d'ordre hexatique tend vers zéro aux grandes distances, ce que nous avons vérifié. On peut alors extraire une longueur caractérisant l'extension de l'ordre hexatique à partir de cette fonction, dont l'expression est la suivante :

$$G_6(r)_\Gamma = \frac{\langle \psi_6^*(r) \psi_6(0) \rangle_\Gamma}{g(r)}, \quad (5.7)$$

où Γ représente le chemin choisi pour transporter le vecteur correspondant au paramètre d'ordre du point r jusqu'à l'origine et $g(r)$ est la fonction de distribution de paires définie précédemment. Cette nécessité de définir un chemin afin de transporter le paramètre d'ordre est directement liée à la courbure de l'espace. L'analogie dans un espace Euclidien de cette fonction de corrélation n'est pas dépendante d'un quelconque

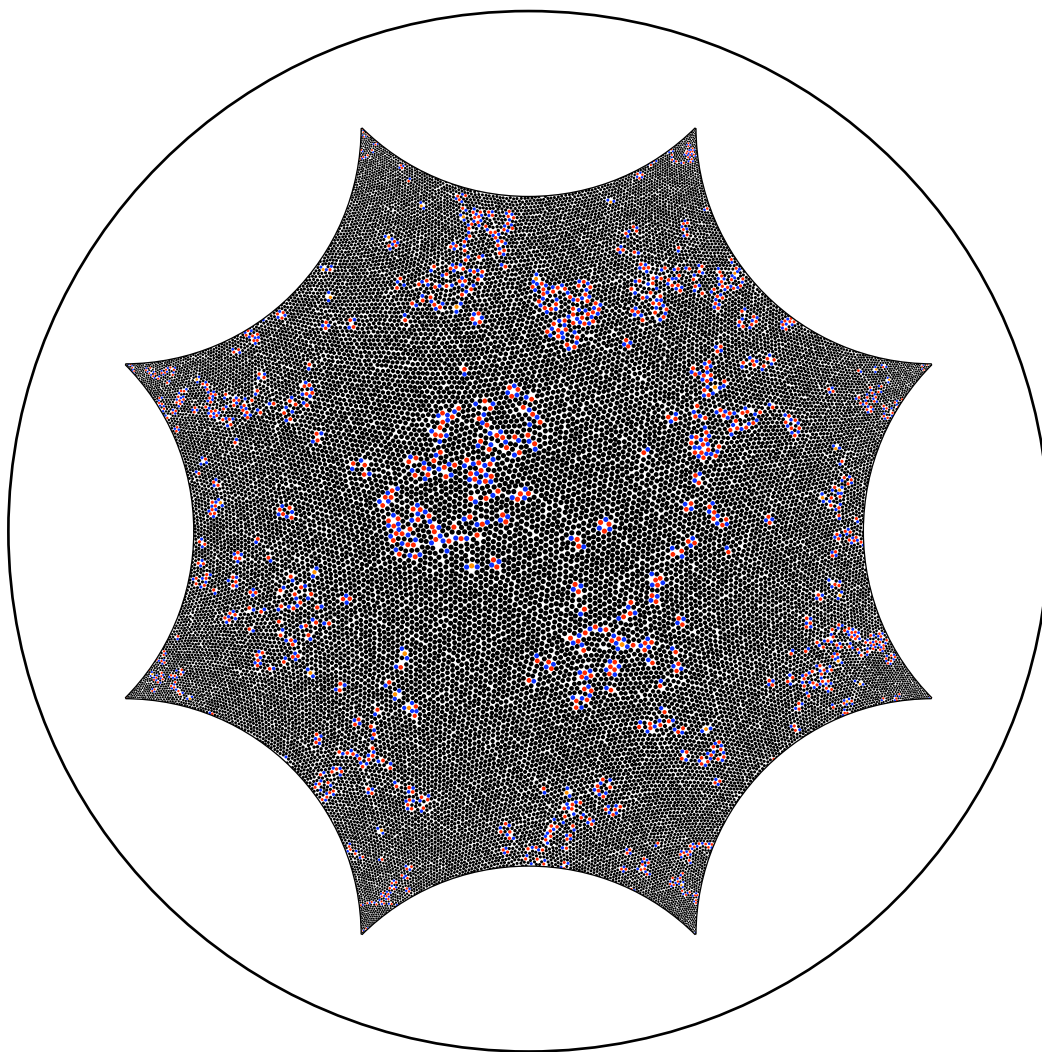


FIGURE 5.5 – Configuration typique du système pour une température inférieure à T^* , la température de cristallisation dans le plan Euclidien. Dans ce cas, $\kappa\sigma = 0,02$ et $\rho = 0,85$. Les défauts topologiques sont indiqués en rouge (7 voisins) et bleu (5 voisins), les particules en noir possèdent quant à elles 6 voisins.

chemin : elle est définie de manière unique. Cependant, dans notre cas, seul un facteur de phase différencie deux fonctions de corrélations utilisant des chemins différents [106], ce qui permet de choisir de manière équivalente n'importe quel chemin. Par convention, nous avons choisi de toujours travailler avec un transport le long des géodésiques, ce qui, en utilisant la particularité des diamètres du disque de POINCARÉ évoquées précédemment, permet un calcul simplifié de cette fonction de corrélation. En pratique, cette fonction de corrélation est déterminée de la même manière que la fonction de distribution de paires en découpant le système en anneaux concentriques, sauf que l'on calcule la moyenne sur les particules de l'anneau de la grandeur $\psi_6^*(r)\psi_6(0)$, au lieu de simplement compter le nombre de particules dans chaque anneau.

Les résultats et les moyens d'extraire de cette fonction de corrélation $G_6(r)$ une longueur ξ_6 qui caractérise l'extension de l'ordre hexatique au sein du système seront présentés au chapitre 7.

5.2.2 Observables dynamiques

Du point de vue de la dynamique, différentes observables ont été utilisées afin de pouvoir caractériser la dynamique à un niveau global correspondant aux longues distances à travers l'étude de la diffusion [128], au niveau local avec la fonction de diffusion intermédiaire incohérente et enfin au niveau de son caractère spatialement hétérogène via une fonction de corrélation à quatre points.

Diffusion

Dans un liquide, la limite aux temps longs du mouvement d'une particule est décrite par un processus de diffusion caractérisé par le coefficient de diffusion D . Asymptotiquement, une particule donnée suit donc un mouvement Brownien et son déplacement carré moyen est donné aux temps longs par la relation $\langle r(t)^2 \rangle \sim 2dDt$ où d est la dimension de l'espace et $r(t) = |\vec{r}(t) - \vec{r}(0)|$ le déplacement d'une particule durant le temps t . Dans un espace courbe, cette relation n'est plus valable et on peut alors se demander comment généraliser la limite diffusive valable dans un espace Euclidien. Afin d'effectuer cette généralisation, il est nécessaire de considérer le mouvement Brownien dans le plan hyperbolique, qui a été étudié récemment [129, 130].

La description du mouvement Brownien dans le plan hyperbolique nécessite de considérer l'équation de la diffusion de la fonction de GREEN $G(r,t)$:

$$\frac{\partial G(r,t)}{\partial t} = D\Delta_r G(r,t), \quad (5.8)$$

où D est le coefficient de diffusion hyperbolique et Δ_r la partie radiale du Laplacien dans le plan hyperbolique dont l'expression est la suivante :

$$\Delta_r = \frac{1}{\sinh(\kappa r)} \frac{\partial}{\partial r} \left(\sinh(\kappa r) \frac{\partial}{\partial r} \right). \quad (5.9)$$

La condition initiale de l'équation (5.8) est donnée par $G(r,t) \xrightarrow[t \rightarrow 0^+]{} \frac{\delta(r)}{2\pi r}$ et $G(r,t)$ est normalisée pour avoir une intégrale sur l'espace égale à 1.

En utilisant l'expression du Laplacien dans le plan hyperbolique, on peut alors déduire de l'équation (5.8) l'équation de FOKKER-PLANCK décrivant l'évolution temporelle de la densité de probabilité $P(r, t)$ de trouver une particule à une distance r de son point de départ après un temps t :

$$\frac{\partial P(r, t)}{\partial t} = D \frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{\partial P(r, t)}{\partial r} - \kappa \coth(\kappa r) P(r, t) \right], \quad (5.10)$$

dont la solution est

$$P(r, t) = \frac{e^{-\frac{Dt}{4\kappa^{-2}}}}{2\sqrt{2\pi}(Dt)^{\frac{3}{2}}} \sinh(\kappa r) \int_r^\infty dy \frac{y e^{-\frac{y^2}{4Dt}}}{\sqrt{\cosh(\kappa y) - \cosh(\kappa r)}}, \quad (5.11)$$

où D est le coefficient de diffusion hyperbolique [129, 130]. L'équation (5.11) permet alors de calculer la dépendance temporelle du déplacement carré moyen $\langle r^2(t) \rangle$, ainsi que du déplacement absolu moyen $\langle r(t) \rangle$. De manière asymptotique, lorsque la distance parcourue est grande devant le rayon de courbure $r \gg \kappa^{-1}$, on obtient un régime « balistique » où $\langle r^2(t) \rangle \sim (Dt)^2$ et $\langle r(t) \rangle \sim Dt$, tandis que dans le cas $r \ll \kappa^{-1}$, la diffusion Euclidienne habituelle est retrouvée : $\langle r^2(t) \rangle \sim Dt$ et $\langle r(t) \rangle \sim (Dt)^{1/2}$.

Afin de généraliser au plan hyperbolique la limite diffusive applicable aux liquides ordinaires plongés dans des espaces Euclidiens, nous avons fait l'hypothèse selon laquelle le mouvement d'une particule (dans un liquide plongé dans le plan hyperbolique) converge aux temps longs vers un processus du type mouvement Brownien décrit ci-dessus. Nous vérifierons cette hypothèse dans les simulations.

En pratique, afin d'accroître le domaine sur lequel on peut utiliser une formule de régression simple afin d'extraire le coefficient de diffusion D à partir du mouvement individuel des particules, il est commode d'introduire une fonction du déplacement, $f(r(t))$, se comportant de manière similaire dans le régime diffusif de type Euclidien et dans le régime asymptotique balistique, c'est-à-dire telle que $\langle f(r) \rangle \sim Dt$ pour un large domaine temporel. Nous avons obtenu l'expression de f en utilisant l'équation de FOKKER-PLANCK (5.10) et trouvé :

$$f(r(t)) = \kappa^{-2} \ln \left(\frac{1 + \cosh(\kappa r(t))}{2} \right). \quad (5.12)$$

On constate aisément que l'on obtient bien $\langle f(r) \rangle = Dt$ pour une particule Brownienne. Ainsi, en calculant $\langle f(r(t)) \rangle = (1/N) \sum_{i=1}^N f(r_i(t))$, où la somme s'effectue sur toutes les particules du système et en la comparant à une dépendance temporelle linéaire, on peut vérifier que le mouvement des particules dans un liquide de LENNARD-JONES dans le plan hyperbolique devient diffusif pour des temps suffisamment longs et ainsi obtenir le coefficient de diffusion D , sans avoir à se soucier des différents régimes de la diffusion hyperbolique. Nous avons effectué cette vérification dans ce système pour une frustration $\kappa\sigma = 0,2$, une densité $\rho = 0,91$ et une température relativement élevée ($T = 2,17$, bien au dessus de la température de la transition de cristallisation dans le plan Euclidien $T^* \simeq 1,3$). On peut voir le résultat sur la figure 5.6 où le déplacement moyen $\langle r(t) \rangle$ et la fonction associée $\langle f(r(t)) \rangle$ sont représentés en fonction du temps. Comme prédit, $\langle r(t) \rangle$ présente deux régimes différents une fois la limite de diffusion atteinte : le premier analogue à la diffusion ordinaire pour $r \lesssim \kappa^{-1}$ et le second balistique

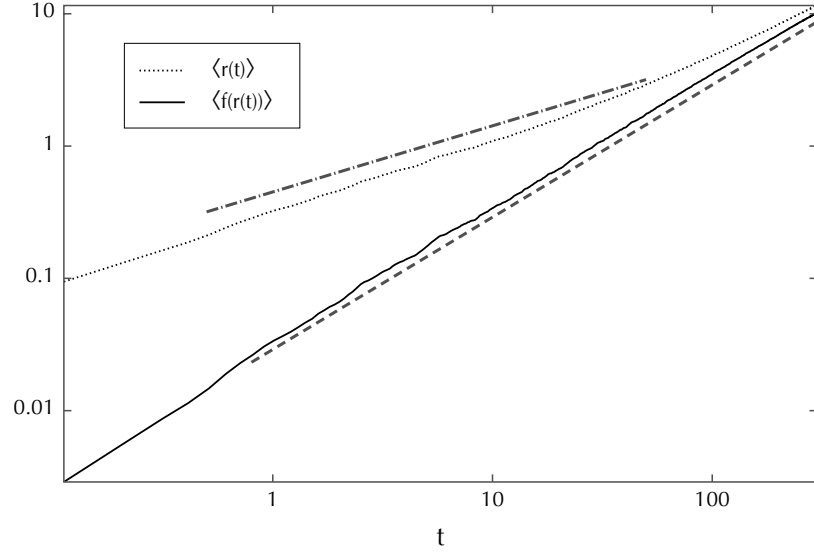


FIGURE 5.6 – Tracé log-log du déplacement absolu moyen $\langle r(t) \rangle$ en unités κ^{-1} et de $\langle f(r(t)) \rangle$ (voir l'équation (5.12)). La ligne pointillée indique une pente égale à 1 et la ligne en trait-point une pente égale à 1/2. $\langle f(r(t)) \rangle$ présente une dépendance temporelle quasiment linéaire à tous les temps, au contraire de $\langle r(t) \rangle$ qui change de régime autour de κ^{-1} . Les paramètres sont $\rho = 0,91$, $T = 2,17$ et $\kappa\sigma = 0,2$. Le système est doté de conditions aux limites périodiques octogonales et comprend 287 particules.

pour $r \gg \kappa^{-1}$. On retrouve bien que le rayon de courbure κ^{-1} constitue la distance typique séparant les deux régimes. Cette figure illustre également qu'il est plus facile d'extraire le coefficient de diffusion D via une régression linéaire de $\langle f(r(t)) \rangle$, qui se comporte comme Dt sur un domaine temporel très important.

Fonction de diffusion intermédiaire incohérente

Afin de caractériser le mouvement des atomes sur des échelles plus locales que celle explorée par les processus de diffusion, nous avons introduit la fonction de corrélation dynamique qui généralise la fonction de diffusion intermédiaire incohérente considérée dans l'espace Euclidien. Cette dernière est la transformée de FOURIER de la corrélation temporelle des fluctuations de densité d'une particule donnée :

$$F_s(\vec{k}, t) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \left\langle e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_j(0)} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_j(t)} \right\rangle \underset{\substack{\text{isotropie} \\ + \\ \text{uniformité}}}{=} \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \langle \cos(kd_j(0, t)) \rangle = F_s(k, t), \quad (5.13)$$

où N le nombre de particules dans le système, k l'amplitude du vecteur d'onde \vec{k} considéré, $\vec{r}_j(t)$ la position d'une particule j au temps t et $d_j(0, t)$ la distance parcourue par la particule j entre les temps 0 et t .

La généralisation de cette fonction Euclidienne au plan hyperbolique passe par l'extension de la transformée de FOURIER au plan hyperbolique [131]. On obtient alors

(voir l'annexe C) :

$$F_s(k,t) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \left\langle P_{-\frac{1}{2}+i\frac{k}{\kappa}}(\cosh(\kappa d_j(0,t))) \right\rangle \quad (5.14)$$

où $P_{-\frac{1}{2}+i\frac{k}{\kappa}}$ est une fonction de LEGENDRE de première espèce, N le nombre de particules dans le système, k l'amplitude du vecteur d'onde considéré et $d_j(0,t)$ la distance parcourue par la particule j entre les temps 0 et t . On peut noter que dans la limite Euclidienne $\kappa/k \rightarrow 0$, on retrouve bien la fonction intermédiaire Euclidienne précédente.

Le choix de l'amplitude du vecteur d'onde k permet de sonder la dynamique à différentes échelles dans le système. Possédant déjà une observable caractérisant la dynamique aux grandes échelles via le coefficient de diffusion D , l'intérêt d'utiliser la fonction de diffusion intermédiaire réside dans la possibilité d'obtenir des informations sur la dynamique locale dans le système. Cette dernière permet en effet de mieux capturer l'hétérogénéité dynamique du système dont la longueur caractéristique reste de taille modeste [14, 5]. Nous avons donc choisi $k \simeq 2\pi/\sigma$, ce qui correspond à une distance de l'ordre de la distance inter-atomique correspondant au premier pic du facteur de structure statique. $F_s(k,t)$ est calculé comme usuellement dans un système ergodique à partir du déplacement $d_j(t',t'+t)$ par une moyenne temporelle sur t' .

A partir de cette fonction de diffusion intermédiaire incohérente, nous avons extrait un temps de relaxation. Pour être sûr d'obtenir le temps le plus long correspondant à la relaxation α , nous avons défini τ_α comme le temps auquel $F_s(k,t)$ est égal à 1/10 de sa valeur pour $t = 0$. Une autre possibilité souvent utilisée consiste à décrire $F_s(k,t)$ aux temps longs par une exponentielle étirée : $e^{-(\frac{t}{\tau_\alpha})^\beta}$ avec $\beta \leq 1$ (voir aussi la partie 6.1.2) et ainsi extraire le temps de relaxation. Les temps de relaxation extraits des deux manières différent, mais nous avons vérifié que leur évolution avec la température reste la même. Ainsi, la caractérisation de la dynamique du système semble robuste vis-à-vis de la procédure permettant d'extraire le temps de relaxation.

Susceptibilité dynamique à quatre points

Dans les liquides surfondus, la dynamique est spatialement hétérogène sur des échelles de longueur augmentant lorsque la température baisse [14, 5, 80, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12]. Cette extension spatiale de l'hétérogénéité de la dynamique lorsque la température diminue implique l'existence de fluctuations de cette dynamique de plus en plus fortes, celle-ci devenant corrélée sur des échelles de plus en plus grandes.

Afin de quantifier les fluctuations spatiales de la dynamique associées à cette hétérogénéité, nous avons utilisé la « susceptibilité dynamique » à quatre points $\chi_4(t)$ [6, 7, 8, 9, 10] qui caractérise l'amplitude des fluctuations spontanées autour de la dynamique moyenne du système. Suivant la procédure déjà utilisée [9, 10], nous avons considéré les fluctuations de la fonction de diffusion intermédiaire incohérente $F_s(k,t)$: c'est-à-dire que si l'on note $f_s(k,t)$ la valeur non moyennée de $F_s(k,t)$, $f_s(k,t) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N P_{-\frac{1}{2}+i\frac{k}{\kappa}}(\cosh(\kappa d_j(0,t)))$, on a alors

$$F_s(k,t) = \langle f_s(k,t) \rangle \quad (5.15)$$

$$\text{et } \chi_4(t) = N [\langle f_s^2(k,t) \rangle - F_s^2(k,t)]. \quad (5.16)$$

N représente le nombre de particules dans le système, ce qui assure que $\chi_4(t)$ est bien un $O(1)$ dans la limite thermodynamique.

Le lien entre $\chi_4(t)$ et les corrélations spatiales de la dynamique devient plus clair si l'on considère la version locale de $f_s(k,t)$:

$$f_s(k,t) = \frac{1}{A} \int d\sigma \varphi(\vec{r}; k, t) \quad (5.17)$$

où A est l'aire du système, $d\sigma$ l'élément infinitésimal de surface et $\varphi(\vec{r}; k, t)$ caractérise localement la dynamique entre les temps 0 et t au point \vec{r} . En utilisant l'invariance par translation du système, on peut alors reformuler la susceptibilité dynamique de la manière suivante :

$$\chi_4(t) = \rho \int d\sigma \left\langle \delta\varphi(\vec{0}; k, t) \delta\varphi(\vec{r}; k, t) \right\rangle, \quad (5.18)$$

où ρ est la densité moyenne et $\delta\varphi$ représente la fluctuation de φ . Cette équation permet de voir que $\chi_4(t)$ est reliée à l'extension de la corrélation spatiale entre des événements dynamiques ayant lieu à différents endroits du système entre 0 et t , corrélation décrite par $\left\langle \delta\varphi(\vec{0}; k, t) \delta\varphi(\vec{r}; k, t) \right\rangle$.

On peut noter que la susceptibilité dynamique est ici calculée dans l'ensemble thermodynamique NVE , c'est-à-dire microcanonique, car l'énergie, le volume et le nombre de particules sont fixes dans nos simulations. L'ensemble thermodynamique dans lequel est calculé $\chi_4(t)$ joue un rôle important, notamment au niveau du comportement de cette susceptibilité dynamique en fonction de la température [9, 10]. Plus particulièrement, il a été montré que $\max(\chi_4^{NVE}) \leq \max(\chi_4^{NVT})$ [9, 10].

La dépendance temporelle de $\chi_4(t)$ est prévisible : aux temps courts, les particules n'ont pas le temps de relaxer, où qu'elles soient dans le système, si bien que la fonction de corrélation temporelle utilisée pour caractériser la dynamique (et calculer ensuite $\chi_4(t)$) est toujours proche de 1 pour toutes les particules du système. On a alors

$$\chi_4(t) \xrightarrow[t \rightarrow 0]{} 0. \quad (5.19)$$

Pour les temps longs, les particules sont toutes décorréelées, indépendamment de leur position au sein du système. Ainsi, la fonction de corrélation temporelle $f_s(k,t)$ tend vers zéro partout dans le système, ce qui entraîne :

$$\chi_4(t) \xrightarrow[t \rightarrow \infty]{} 0. \quad (5.20)$$

La fonction $\chi_4(t)$ étant positive par construction, elle doit passer par un maximum, ce que l'on peut associer au caractère hétérogène de la dynamique : aux temps intermédiaires, selon la région du système où se trouvent les particules, le mouvement des particules est plus ou moins corrélé, ce qui produit une valeur non nulle de $\chi_4(t)$ et c'est au maximum que les hétérogénéités influent le plus sur la dynamique du système.

La position du maximum de $\chi_4(t)$ correspond essentiellement au temps caractéristique de la relaxation dans le système (τ_α) et l'amplitude de ce maximum est interprétée comme un nombre de particules dynamiquement corrélées entre elles [7, 8, 9, 10, 11, 12]. Puisque $\chi_4(t)$ est l'intégrale spatiale d'une fonction de corrélation à quatre points (inaccessible directement de manière expérimentale), il est tentant de définir un « volume de corrélation » associé à ce nombre de particules dynamiquement corrélées et duquel

une longueur dynamique caractéristique pourrait être extraite. Cependant, le lien entre la longueur de corrélation dynamique et le maximum de $\chi_4(t)$ n'est pas évident. En effet, l'hypothèse la plus simple consiste à considérer un volume de corrélation compact, c'est-à-dire $\max\{\chi_4(t)\} \sim (\xi/a)^d$ avec ξ la longueur de corrélation dynamique, a une longueur moléculaire et d la dimension de l'espace. Cependant, que ce soit au travers de simulations numériques ou de modèles théoriques, la relation entre $\max\{\chi_4(t)\}$ et ξ/a semble faire intervenir un exposant plus grand que d (l'approche théorique de couplage de modes prédit un exposant égal à 4 [9, 10, 132]). Ces aspects sont encore plus délicats dans le cas de la métrique hyperbolique.

La limitation principale de la susceptibilité dynamique $\chi_4(t)$ est donc qu'elle n'est pas suffisante expérimentalement dans les liquides surfondus pour déterminer une longueur de corrélation dynamique car le lien entre la longueur dynamique ξ et χ_4^{\max} n'est pas connu. Son intérêt réside malgré tout dans le fait qu'elle donne une forte indication en faveur de l'existence et de la croissance d'une longueur de corrélation dynamique. Dans le présent modèle sur le plan hyperbolique, un calcul de la fonction de corrélation $\langle \delta\varphi(\vec{0}; k, t) \delta\varphi(\vec{r}; k, t) \rangle$ est malheureusement prohibitif à l'heure actuelle.

Troisième partie

Résultats

Le modèle de liquide introduit dans la partie précédente permet d'identifier et de définir quantitativement la frustration du système, qui peut alors être modifiée via la courbure de l'espace. Dans cette partie, nous nous intéresserons à l'influence de la frustration sur le comportement du système (dans le régime où la frustration reste faible), en particulier au niveau de la dynamique. La transition de cristallisation observée dans le plan Euclidien étant évitée à cause de la courbure de l'espace (et de la frustration associée), le liquide peut former un verre et ce modèle va permettre d'étudier le scénario de la « transition évitée ». La « distance » du système au « point critique évité » est alors liée à la valeur de la frustration/courbure.

Comme nous l'avons vu à la fin de la première partie, l'introduction d'un modèle de liquide vitrifiable dans lequel la fragilité, c'est-à-dire la déviation par rapport à une relaxation de type *ARRHENIUS*, puisse être contrôlée et modifiée sans limite est importante pour une meilleure compréhension de la transition vitreuse. La frustration a été avancée comme un moyen de contrôler la fragilité et nous montrerons que la courbure de l'espace dans le modèle permet de faire varier la fragilité du liquide vitrifiable.

Nous allons également voir que ce modèle permet d'étudier le lien entre la structure et la dynamique dans un liquide surfondu. En particulier, nous étudierons la croissance de la longueur associée aux hétérogénéités dynamiques et de la longueur statique liée à l'extension de l'ordre local hexagonal lorsque la température diminue. Nous pourrions alors étudier dans quelle mesure la croissance de ces deux longueurs est corrélée et si une de ces deux, ou ces deux, longueurs contrôlent le ralentissement visqueux.

Finalement, nous exposerons le scénario de la transition vitreuse dans le système étudié tel qui nous apparaît d'après les différents résultats des simulations numériques. En particulier, nous détaillerons le rôle joué par la frustration, ainsi que les différents régimes qui apparaissent dans le comportement dynamique et statique du système.

Chapitre 6

Cristallisation évitée, fragilité et transition vitreuse

D'après l'approche de la transition vitreuse en terme de frustration (voir section 2.5), la frustration introduite dans le système via la courbure de l'espace induit à priori les phénomènes suivants :

- la transition de cristallisation présente dans le plan Euclidien devrait être « évitée » étant donné l'excès de disinclinaisons induit par la courbure du plan hyperbolique à toutes les températures. Ces défauts topologiques brisant l'ordre hexagonal/hexatique, ils interdisent ainsi la formation d'une phase ordonnée correspondante, quelque soit la température du système. Le système est bien frustré car l'ordre local hexagonal ne peut s'étendre à l'ensemble du système. Ne pouvant cristalliser, le liquide va alors former un verre.
- On s'attend à ce que la « fragilité » du système dépende de la frustration. Moins le système est frustré, plus les corrélations entre atomes associées à l'ordre local hexagonal peuvent s'étendre. Le caractère collectif ou coopératif est plus prononcé et la fragilité devrait être plus grande [77, 79, 68].

Ce scénario de « transition évitée » peut être testé dans le présent modèle via les simulations de dynamiques moléculaires qui permettent d'accéder à la fois à la structure et à la dynamique du système.

Nous allons voir qu'il est possible pour la première fois de former un verre avec un liquide monoatomique bidimensionnel.

6.1 Cristallisation évitée et formation d'un verre

6.1.1 Structure et thermodynamique

Fonction de distribution de paires

La fonction de distribution de paires $g(r)$ permet de caractériser la structure d'un système, en indiquant l'agencement moyen autour d'une particule. Cependant, l'information collectée n'est pas directionnelle, ce qui simplifie le calcul de cette fonction de distribution mais limite l'information que l'on peut en tirer, notamment sur la symétrie de l'arrangement local. Il est impossible de déterminer entièrement la structure du

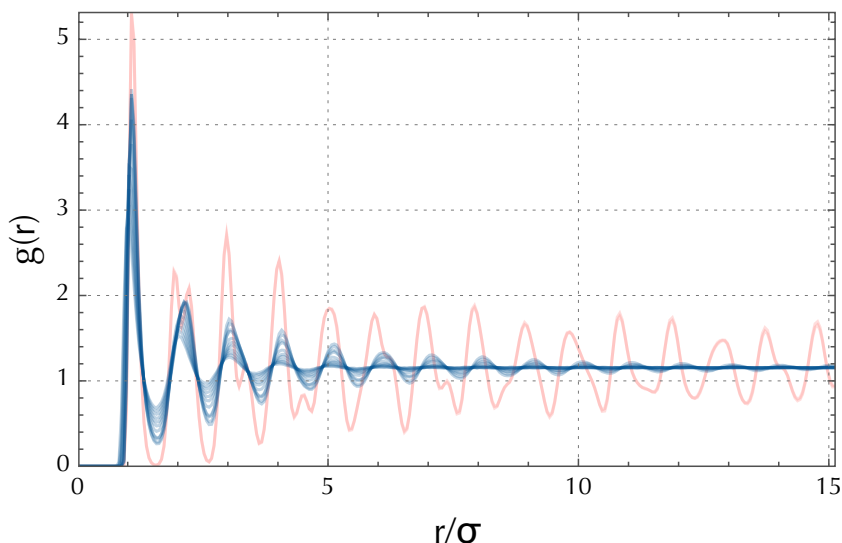


FIGURE 6.1 – Fonction de distribution de paires pour un système de Lennard-Jones dans le plan Euclidien. Les courbes en bleu correspondent au liquide et celles en rouge au cristal où l'ordre à (quasi) longue portée apparaît.

système à partir du $g(r)$, même si l'agencement des pics apporte des renseignements sur les distances moyennes entre particules. Un intérêt du $g(r)$ est qu'il constitue un moyen simple et rapide de déterminer la portée de l'ordre, au moins translationnel, au sein du système. En l'absence de corrélations (pour un milieu totalement homogène par exemple) $g(r) = 1$ et toute déviation indique la présence d'un ordre plus ou moins local, qu'il reste alors à caractériser plus précisément.

Dans un liquide, l'ordre est uniquement local, tandis qu'il est étendu à tout le système dans le cas d'un cristal. La figure 6.1 correspondant au cas d'un système de Lennard-Jones dans le plan Euclidien illustre cette différence entre liquide et cristal^{‡1} : pour les courbes correspondant à des températures inférieures à la température de cristallisation T^* , le système présente un ordre à (quasi) longue portée, tandis que pour les courbes correspondant au liquide, les oscillations s'atténuent jusqu'à obtenir un $g(r)$ égal à 1 aux longues distances.

On peut également noter que :

- dans le liquide, la portée de l'ordre local ne semble pas beaucoup évoluer lorsque la température varie,
- dans le cristal, l'ordre hexagonal se manifeste dans le $g(r)$ également par le doublement de certains pics, particulièrement pour ceux situés aux plus faibles distances.

^{‡1}Nous rappelons que le « cristal » à deux dimensions ne possède pas d'ordre translationnel à longue portée, mais seulement à « quasi-longue » portée. En pratique, dans les simulations de systèmes finis, il est extrêmement difficile de faire la différence. Nous serons parfois cavaliers avec la terminologie en parlant de cristal ou d'ordre cristallin à deux dimensions.

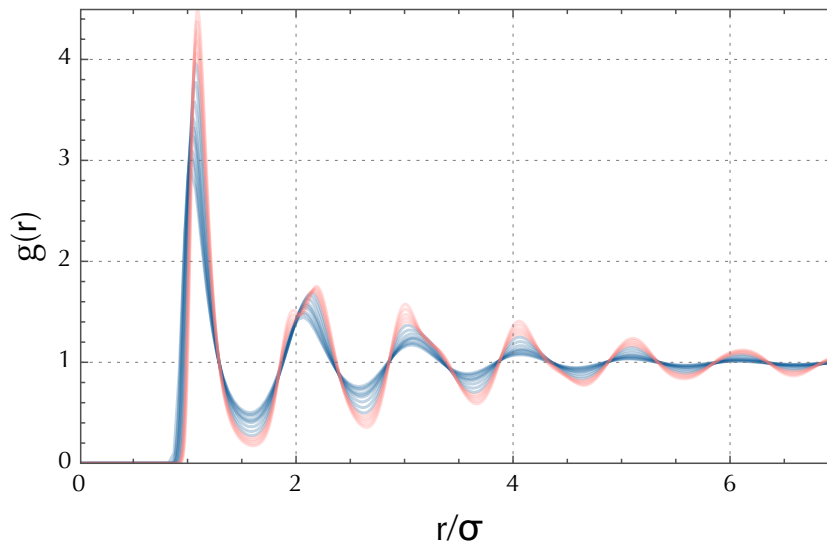


FIGURE 6.2 – Fonction de distribution de paires pour une frustration $\kappa\sigma = 0,2$. Les courbes en bleu correspondent au liquide à $T > T^*$ et celles en rouge au régime $T < T^*$. On peut noter l'absence d'ordre à longue portée à toutes les températures.

Afin de calculer la fonction de distribution de paires pour le système dans le plan hyperbolique, il nous a fallu utiliser des conditions aux limites périodiques différentes de l'octogone. En effet, avec celui-ci la distance maximale sur laquelle on peut calculer la fonction de distribution est de l'ordre de $0,8\kappa^{-1}$ (voir le chapitre précédent); ceci est insuffisant car inférieur à κ^{-1} qui dans le plan hyperbolique constitue une longueur caractéristique extrêmement importante pour la physique du système^{†2}. Les conditions aux limites les plus simples qui permettent de combiner une aire faible et le calcul des corrélations sur des distances supérieures à κ^{-1} , sont celles correspondant à une cellule à 14 faces dont l'aire est égale à 8π (le double de celle de l'octogone), qui sont détaillées dans le chapitre 4 et indiquées sur la figure 4.18. A densité et frustration constantes, le système comporte deux fois plus de particules dans le 14-gone que dans l'octogone, ce qui allonge le temps des simulations numériques. Cependant, ces conditions aux limites périodiques autorisent le calcul de $g(r)$ jusqu'à des distances égales à environ $1,4\kappa^{-1}$.

La figure 6.2 montre le $g(r)$ pour la frustration la plus forte, c'est-à-dire $\kappa\sigma = 0,2$. On y remarque tout d'abord qu'aucun ordre à longue portée n'apparaît, même pour des températures inférieures à T^* . Le système ne cristallise donc pas et la transition Euclidienne est bien évitée. Pour les températures inférieures à T^* , l'ordre reste même semblable à celui du liquide; c'est pourquoi nous parlerons parfois par la suite pour désigner le liquide pour $T < T^*$ et par analogie avec les systèmes réels, de « liquide surfondu ». Dans notre cas cependant, ce liquide « surfondu » est thermodynamiquement stable contrairement aux liquides surfondus réels qui sont seulement métastables

^{†2}Le rôle de κ^{-1} a déjà été évoqué précédemment et mis en évidence avec les processus de diffusion dans le plan hyperbolique (voir partie 5.2.2) et son rôle sera encore plus prépondérant dans les différents résultats détaillés par la suite.

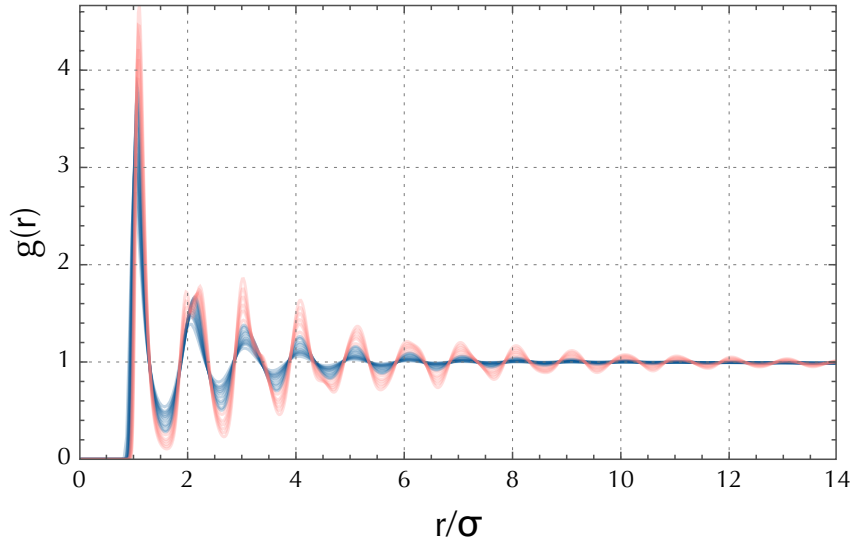


FIGURE 6.3 – Fonction de distribution de paires pour une frustration $\kappa\sigma = 0,1$. Les courbes en bleu correspondent au liquide à $T > T^*$ et celles en rouge au régime $T < T^*$. On peut noter l'absence d'ordre à longue portée à toutes les températures. Cependant l'ordre semble plus étendu que pour une frustration plus importante (voir figure 6.2) et de caractère hexagonal plus marqué aux basses températures (dédoublé du deuxième pic plus prononcé).

à cause de la présence d'une phase cristalline plus stable. La seule différence que l'on note pour $T < T^*$ au niveau du $g(r)$ est que les premiers pics semblent légèrement se dédoubler, de manière comparable au cas de l'ordre hexagonal à longue portée. Ainsi, le $g(r)$ indique un renforcement local de l'ordre hexagonal en dessous de T^* , sans toutefois renseigner précisément sur l'extension spatiale de celui-ci.

L'extension de l'ordre hexagonal semble légèrement augmenter lorsque la température baisse, mais de manière très faible. Ceci est plus visible sur la figure 6.3 correspondant à une frustration $\kappa\sigma = 0,1$. La frustration semble jouer un rôle sur l'extension de cet ordre hexagonal qui apparaît légèrement plus développé pour la frustration la plus faible. De même, le dédoublement des premiers pics est légèrement plus marqué, ce qui traduit un ordre hexagonal localement plus marqué. Malgré tout, aucun ordre à longue portée n'apparaît pour la frustration $\kappa\sigma = 0,1$ (ce qui reste vrai pour les autres frustrations étudiées allant jusqu'à $\kappa\sigma = 0,02$).

Ainsi, la fonction de distribution de paires nous permet de conclure qu'aucun ordre translationnel à longue ou quasi-longue portée n'apparaît dans le système frustré, ce qui confirme que la transition de cristallisation Euclidienne est bien évitée. Sous cette température T^* , l'ordre reste liquide mais semble être localement plus hexagonal qu'à plus haute température. Cependant, l'extension de cet ordre est difficile à quantifier avec le $g(r)$, c'est pourquoi il est nécessaire d'étudier d'autres observables plus appropriées.

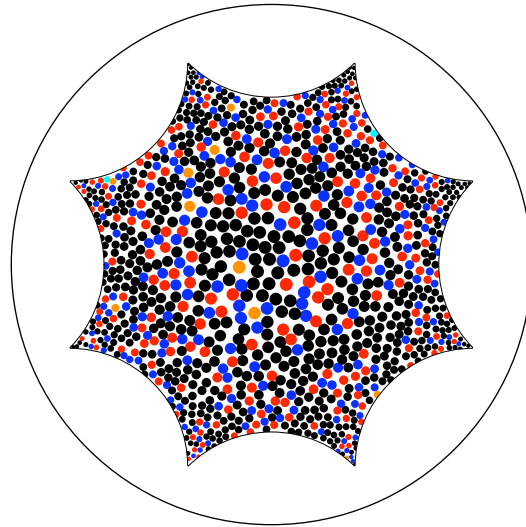


FIGURE 6.4 – Configuration typique de la phase liquide ($\rho = 0,851$, $T/T^* = 3,62$ et $\kappa\sigma = 0,1$). Les défauts topologiques sont indiqués en couleur avec la convention indiquée en légende de la figure 5.5.

Défauts topologiques

Plaçons nous d'abord dans le cas du liquide à haute température. L'ordre n'y existe que localement (voir les figures 6.2 et 6.3) et les configurations^{†3} du système changent très rapidement. La structure est donc très fluctuante et désordonnée, ce qui induit un taux très important de création et annihilation de défauts topologiques « thermiques ». Cette dénomination de défaut « thermique » vise à différencier les défauts 7, c'est-à-dire les disinclinaisons de charge négative $-\frac{\pi}{3}$, en excès dû à la courbure négative, des autres défauts qui disparaissent à température nulle. Les défauts possèdent alors un temps de vie très court par rapport aux temps de relaxation typique du système. Comme on peut le voir dans la figure 6.4, les défauts sont nombreux dans la phase liquide : ils représentent une large fraction du système. A l'image des positions des particules, les défauts sont également répartis de manière très désordonnée dans le système. Au niveau de la structure de cette phase liquide, la frustration ne joue alors pas de rôle dans la répartition des défauts topologiques car les défauts en excès sont minoritaires et sont noyés dans le « plasma neutre » constitué par l'ensemble des défauts.

Lorsque la température diminue jusqu'à devenir inférieure à la température de cristallisation Euclidienne T^* , que se passe-t-il ? La fonction de distribution de paires indique qu'en dessous de T^* aucun ordre à longue portée n'apparaît et l'ordre local semble rester comparable à celui du liquide (voir partie précédente). La transition à T^* est ainsi évitée, mais qu'elle est la structure de la phase pour des températures en dessous de T^* en termes de défauts topologiques ? On s'attend à ce que la fraction de défauts diminue avec la température car leur énergie de création est essentiellement constante. C'est d'ailleurs ce que l'on constate (voir figure 6.5). Un nombre irréductible de défauts en excès persiste à température nulle. Le rôle joué au niveau de la

^{†3}Ici, on entend par configuration une réalisation du réseau de voisinage entre particules.

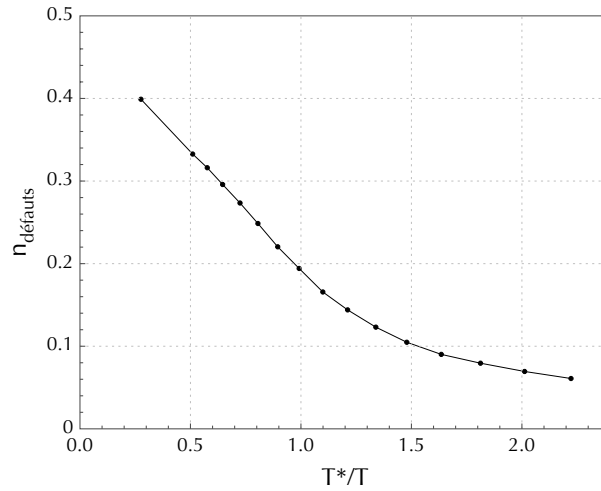


FIGURE 6.5 – Fraction totale de défauts dans le système $n_{\text{défauts}}$ en fonction de la température. Aucune discontinuité ou variation rapide n’apparaît dans la fraction de défauts ou dans ses dérivées autour de T^* . Il semble plutôt qu’il y ait un changement de comportement progressif à partir de T^* . A noter que la densité irréductible de défauts en excès est ici égale à 0,045.

dynamique et/ou de la thermodynamique va être de plus en plus important lorsque la température diminue. A basse température, comme prédit par des arguments théoriques [133, 134] et déjà observé dans des expériences et des simulations numériques dans d’autres types d’espaces courbes comme la sphère S^2 [135, 136, 137], les défauts s’organisent en « joints de grain bornés^{‡4} » (que l’on nommera par la suite cicatrices de défauts) : qui sont des structures linéaires de dislocations (formées par un dipôle de disinclinaisons 5 et 7) comportant une disinclinaison 7 supplémentaire (voir figure 6.6). Ces structures peuvent également être vues comme une chaîne de disinclinaisons dont la charge est alternée et dont la charge totale n’est pas nulle. L’origine de ces cicatrices de défauts est liée à la courbure de l’espace : les disinclinaisons induites par la courbure sont présentes à toutes les températures, même à température nulle. A $T = 0$ sur la sphère S^2 par exemple, si l’on n’autorise pas la création de dislocations, ces disinclinaisons s’organisent sur les sommets d’un icosaèdre pour minimiser l’énergie élastique du système [133, 134] (sur le plan hyperbolique les disinclinaisons auront tendance à se placer aux noeuds d’un pavage {3,7}). Cela conduit à la création de contraintes élastiques importantes au niveau des géodésiques reliant les défauts. L’énergie de création des dislocations peut alors devenir plus faible que le coût en énergie élastique de ces contraintes supplémentaires. Des dislocations vont alors avoir tendance à apparaître, même à température nulle, pour relaxer les contraintes et ainsi former des structures linéaires d’extension finie autour des défauts : ce sont les cicatrices de défauts.

Dans le liquide sur le plan hyperbolique, des cicatrices de défauts sont bien observées à basse température (voir la figure 6.6) et l’on peut remarquer que leur taille dépend

^{‡4}Le terme anglais est : « grain boundary scars ».

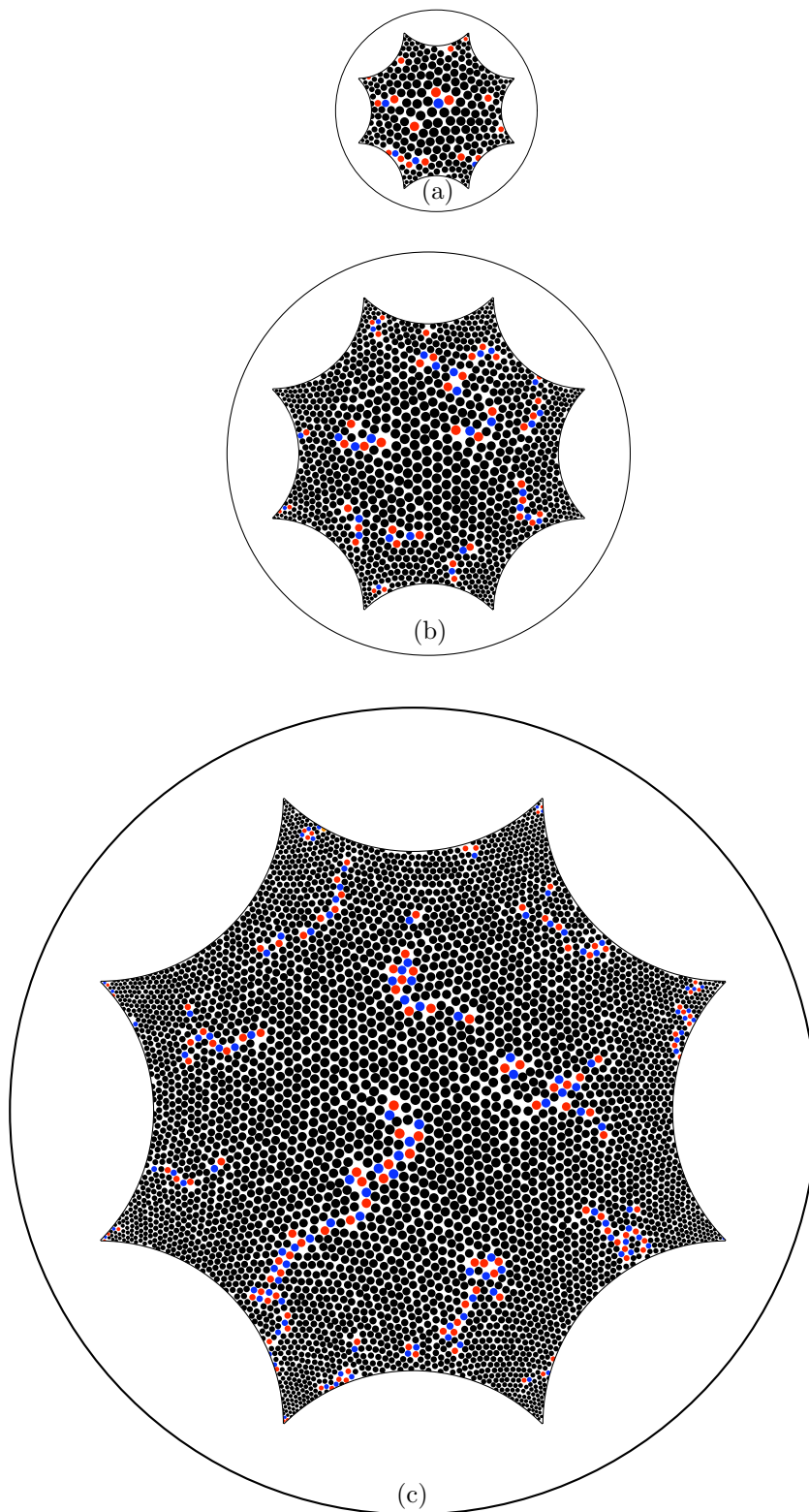


FIGURE 6.6 – Configurations du système à des températures inférieures à T^* pour différentes frustrations : (a) $\kappa\sigma = 0,2$ et $T/T^* = 0,345$, (b) $\kappa\sigma = 0,1$ et $T/T^* = 0,497$ et (c) $\kappa\sigma = 0,05$ et $T/T^* = 0,521$. Le liquide est représenté à σ constant, ce qui permet de mieux visualiser l'extension de l'ordre hexagonal entre les cicatrices de défauts lorsque la frustration diminue.

de la frustration^{‡5}. Entre ces structures constituées de défauts topologiques, le système possède un arrangement hexatique ou hexagonal quasiment exempt de défauts^{‡6} à suffisamment basse température. Ceci indique que l'ordre local hexagonal s'étend jusqu'à la distance moyenne entre cicatrices de défauts qui est de l'ordre du rayon de courbure κ^{-1} et qui, comme on peut le voir sur la figure 6.6, augmente donc lorsque la frustration diminue. Cependant, l'excès de disclinaisons 7 empêche l'extension de cet ordre à tout le système et la transition de cristallisation Euclidienne est bien évitée, quelque soit la frustration, à cause de la présence de défauts en excès irréductibles.

Si l'on compare les configurations de la figure 6.6 à celle de la figure 6.4, on remarque que le système passe d'un état liquide ordinaire, où l'ordre hexagonal reste extrêmement localisé et seulement pour une fraction du système, à un état toujours liquide mais où la majorité des particules se trouve dans une région hexagonale dont l'extension moyenne dépend de la frustration.

Chaleur spécifique

Nous avons étudié l'évolution de la chaleur spécifique $C_V(T)$ du système en fonction de la température et de la frustration afin de pouvoir caractériser certains aspects de la thermodynamique. Rappelons que l'entropie s'obtient à partir de la chaleur spécifique comme $S(T) = \int_0^T \frac{C_V(T)}{T} dT$.

Pour des simulations de Dynamique Moléculaire dans l'ensemble microcanonique, c'est-à-dire à nombre de particules, volume et énergie constants, la chaleur spécifique à volume constant C_V se définit de la manière suivante :

$$C_V = \frac{\langle U^2 \rangle - \langle U \rangle^2}{T^2}, \quad (6.1)$$

où U est l'énergie potentielle du système. Ainsi, il suffit de mesurer les fluctuations de l'énergie potentielle du système pour accéder à la chaleur spécifique à volume constant. Malgré cette apparente simplicité, on peut voir sur la figure 6.7 que les résultats actuels sont imprécis par manque d'événements statistiques suffisamment décorrélés. Afin d'affiner ces résultats, il serait nécessaire d'accumuler les fluctuations de l'énergie potentielle sur des temps plus longs (pourtant déjà de l'ordre de $100 \tau_\alpha$) mais nous n'avons pas poursuivi dans cette voie.

Dans le cas du plan Euclidien ($\kappa\sigma = 0$) on observe une forte croissance de la chaleur spécifique pour $T \rightarrow T^*$. Lorsque le système est frustré, quelle que soit la valeur de cette frustration, la chaleur spécifique est, aux erreurs numériques près, comparable à celle du système Euclidien non-frustré dans le régime liquide ($T \gg T^*$). Cependant, dès que la température s'approche de T^* , seuls les systèmes les moins frustrés suivent le comportement Euclidien de la chaleur spécifique. A T^* , les systèmes frustrés évitent la transition de cristallisation et les systèmes les moins frustrés possèdent un maximum dans leur chaleur spécifique, dont la position dépend de la frustration : plus cette dernière est faible, plus le maximum est proche de T^* (cela est peut-être à rapprocher

^{‡5}La physique de ces cicatrices de défauts sera plus amplement détaillée dans la partie 6.3 du dernier chapitre.

^{‡6}Dans ces régions ordonnées, des dislocations peuvent apparaître et s'annihiler ou bien migrer entre régions composées de défauts. Les dislocations y semblent libres, ce qui traduit la nature hexatique plutôt qu'hexagonale de ces régions.

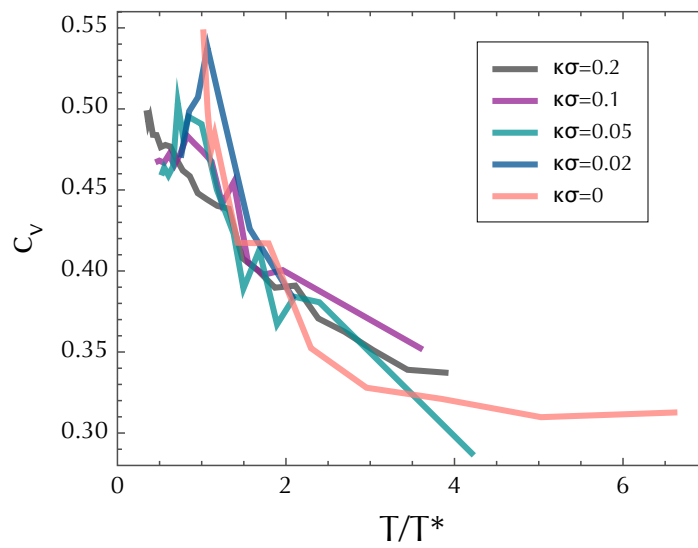


FIGURE 6.7 – Chaleur spécifique par particule pour différentes frustrations et pour le système Euclidien non-frustré correspondant. On note une croissance rapide à T^* de la chaleur spécifique dans le cas non-frustré. Dans le plan hyperbolique, on peut noter que, lorsque la frustration diminue, la chaleur spécifique se rapproche de celle du cas Euclidien pour $T > T^*$ et qu'un pic se développe dans le régime surfondu : le maximum de la chaleur spécifique se trouve alors à une température proche de T^* pour les frustrations les plus faibles.

à un effet de taille finie, la taille du système étant ici remplacée par le rayon de courbure de l'espace).

Finalement, on peut noter que la chaleur spécifique par particule $c_v = C_V/N$ est bien d'ordre $O(1)$ dans la phase visqueuse, comme dans les liquides surfondus réels. Ceci signifie que chaleur spécifique et donc entropie ne sont pas uniquement dues à quelques défauts ponctuels isolés. On sait dans ce cas, présent dans de nombreux modèles à contraintes cinétiques, que la chaleur spécifique du système est beaucoup trop faible [23, 27].

6.1.2 Dynamique

Afin de caractériser la dynamique de l'équivalent non-frustré du modèle sur le plan hyperbolique, nous avons étudié numériquement les relaxations translationnelles et orientationnelles d'un liquide de LENNARD-JONES dans le plan Euclidien. Le temps de relaxation translationnel est déterminé comme dans le modèle sur le plan hyperbolique (mais en utilisant la fonction de diffusion intermédiaire incohérente Euclidienne indiquée en (5.13)) et le temps de relaxation orientationnel est déterminé via la fonction d'auto-corrélation temporelle $C(t)$ du paramètre d'ordre local ψ_6 (voir (3.1)) :

$$C(t) = \langle \psi_6(0)\psi_6^*(t) \rangle. \quad (6.2)$$

Nous n'avons pas prêté attention à l'ordre exact de la transition, mais on observe bien une « cristallisation » du système pour une température T^* : dans la phase liquide, lorsque l'on approche de T^* , le temps de relaxation orientationnel semble diverger de manière continue (voir la figure 6.8), ce qui indique l'émergence d'une longueur de corrélation étendue dans le système. Pour ce qui est du temps de relaxation translationnel, à T^* , celui-ci semble passer de manière abrupte d'une valeur finie (dans la phase liquide) à une valeur trop grande pour être mesurée (voir la figure 6.8). Cependant, cette discontinuité apparente est peut-être liée au fait que la divergence s'effectue sur un intervalle de température très restreint (comme dans le cas des deux transitions continues successives du scénario KTHNY : voir le chapitre précédent) inaccessible dans nos simulations (les fluctuations de température ne permettent pas une précision assez importante).

Dans le modèle analogue sur le plan hyperbolique (et donc frustré), la première constatation qui est illustrée sur les figures 6.9 et 6.10 est que le système continue de relaxer sur des temps finis pour des températures notablement inférieures à T^* . Dans le régime $T < T^*$, le liquide devient visqueux et nous utiliserons parfois le qualificatif « surfondu » pour le caractériser.

D'autres caractéristiques, que nous allons maintenant détailler, viennent renforcer l'intérêt du système étudié comme modèle de liquide surfondu par leur similitude avec celles observées dans les liquides vitrifiables.

Plateau et relaxation étirée

Afin d'explorer la dynamique du système, nous avons étudié le déplacement absolu moyen $\langle r(t) \rangle$ pour une densité $\rho = 0,91$ et une frustration $\kappa\sigma = 0,1$ dans les régimes liquide et « surfondu » (voir figure 6.9). Pour les températures supérieures à T^* , la déviation par rapport au cas Euclidien est négligeable. En effet, $\langle r \rangle$ ne dépasse pas

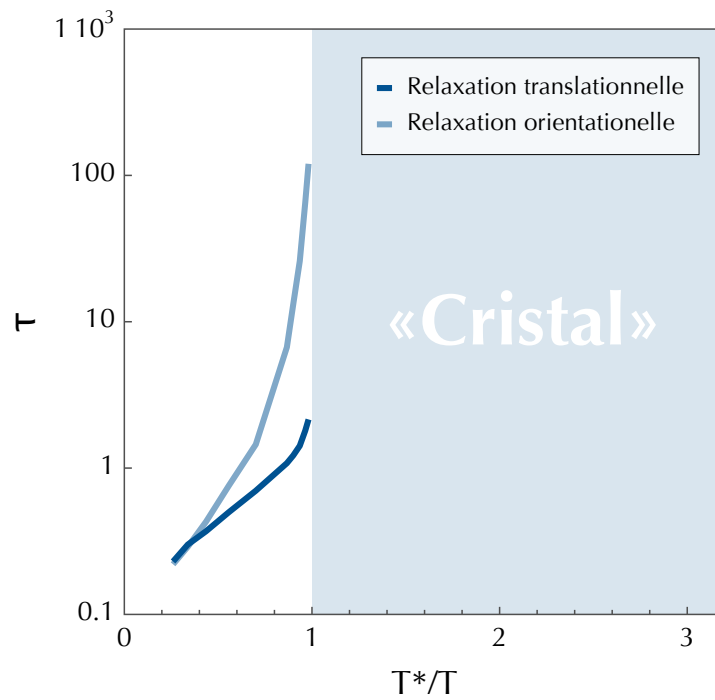


FIGURE 6.8 – Evolution avec la température des temps de relaxation translationnels et orientationnels pour une frustration nulle (système plongé dans le plan Euclidien). Le temps de relaxation orientationnel diverge de manière continue à l'approche, dans la phase liquide, de la transition de « cristallisation » apparaissant à T^* . Le temps de relaxation translationnel varie lui de manière abrupte à T^* où une discontinuité semble avoir lieu. Dans le « cristal », ces deux temps de relaxation sont infinis.

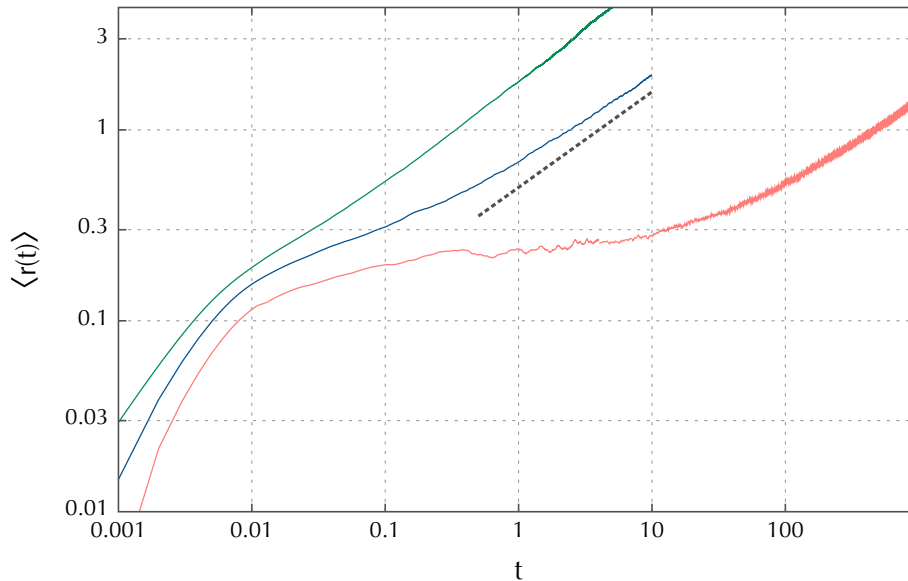


FIGURE 6.9 – Tracé en coordonnées log-log du déplacement absolu moyen $\langle r(t) \rangle$ des particules en unités σ . Ici, $\kappa\sigma = 0,1$, ce qui signifie que lorsque $\langle r \rangle \sim \sigma$, ce déplacement moyen n'est que d'un dixième de κ^{-1} (ce qui permet de s'affranchir du calcul de $\langle f(r(t)) \rangle$), voir la section 5.2.2). Trois températures sont représentées pour une densité $\rho \simeq 0,91$: on a de haut en bas $T = 1,53$, $T = 0,96$ et $T = 0,47$ avec $T^* \simeq 1,3$. Lorsque T décroît, un plateau émerge aux temps intermédiaires ($0,1 < t < 10$) jusqu'à être largement développé pour la température la plus basse. Aux temps longs, on retrouve un comportement diffusif, comme le montre la ligne pointillée dont la pente est égale à $1/2$.

quelques σ , ce qui correspond à une fraction de κ^{-1} à cette frustration ($\kappa^{-1} = 10\sigma$). Dans ce régime, la dynamique est dominée par des processus de relaxation locaux qui ne sont pas affectés par la courbure. Aux temps courts, $\langle r(t) \rangle$ est balistique à cause de la dynamique Newtonienne des simulations et devient diffusif aux temps longs. Entre ces deux régimes, lorsque la température est suffisamment basse ($T < T^*$), un plateau apparaît dans le déplacement moyen aux temps intermédiaires et pour des déplacements de l'ordre d'une fraction de σ . Le plateau devient de plus en plus prononcé lorsque la température diminue et $\langle r(t) \rangle$ finit par rester relativement constant pendant presque deux décades temporelles pour la température la plus basse. Ce plateau reflète ce qui est communément appelé « l'effet de cage » : les particules sont piégées par leur voisinage (qui est lui-même piégé) et elles ne font que vibrer au sein de cette cage avant de pouvoir s'en échapper et ainsi changer de voisinage [19]. Ce phénomène est très similaire à ce qui est observé dans les simulations numériques et les expériences sur des systèmes colloïdaux vitreux [99, 138].

La fonction de diffusion intermédiaire $F_s(k,t)$ présente également une phénoménologie proche de celle des liquides surfondus réels (voir le chapitre 1). En effet, comme on peut le voir sur la figure 6.10, pour les températures les plus basses, un plateau apparaît également dans la décroissance de $F_s(k,t)$ en fonction du temps. Pour les tem-

pératures supérieures à celle de la transition Euclidienne T^* , le système relaxe comme un liquide simple habituel, de manière exponentielle aux temps longs. Lorsque la température décroît et passe en dessous de T^* , la relaxation devient plus complexe et un plateau, analogue à celui observé pour la diffusion (mais ici moins prononcé car les densités diffèrent entre les deux systèmes présentés en figures 6.9 et 6.10) apparaît ; il se poursuit par une relaxation en exponentielle étirée $\exp(-(t/\tau)^\beta)$ avec un exposant $\beta < 1$ qui décroît lorsque la température diminue. Pour le système de la figure 6.10, l'exposant β est égal à 0,64 pour $T/T^* \simeq 0,85$, ce qui encore une fois est cohérent avec les valeurs que l'on retrouve pour les liquides surfondus tridimensionnels [139]. Plus généralement, nous avons extrait la valeur de l'exposant d'étirement β pour les différentes frustrations étudiées. Pour $T/T^* \simeq 0,85$, nous trouvons $\beta = 0,64; 0,54; 0,50; 0,42$ pour $\kappa\sigma = 0,2; 0,1; 0,05; 0,02$. L'étirement augmente donc lorsque la frustration diminue. Nous verrons dans la section suivante que la fragilité augmente également lorsque la frustration diminue, ce qui conduit à la même corrélation étirement-fragilité que celle observée empiriquement dans les liquides surfondus et les polymères [3, 4].

La figure 6.10 présente également le liquide ayant subi une trempe afin d'atteindre un état hors d'équilibre : le système ne peut alors plus relaxer sur le temps des simulations et le plateau dans la fonction de diffusion intermédiaire s'étend jusqu'aux temps mesurés les plus longs. Le liquide apparaît ainsi « figé » dans un état vitreux hors d'équilibre où l'on observe des phénomènes de vieillissement, comme un verre réel en dessous de T_g . Il faut donc souligner que la courbure non-nulle de l'espace permet de former pour la première fois un verre avec un liquide monodisperse bidimensionnel de particules à symétrie sphérique. Le phénomène de vieillissement, caractéristique des systèmes hors d'équilibre en général, n'a pas été étudié précisément lors de cette thèse.

Découplage entre la diffusion et la relaxation de la structure locale

Dans les liquides surfondus, une autre observation expérimentale notable est le découplage entre le temps caractéristique de la diffusion et le temps de relaxation α (et la viscosité), ces temps ne vérifiant alors plus la relation de STOKES-EINSTEIN [14, 5]. Dans les liquides ordinaires (au dessus du point de fusion), la relation de STOKES-EINSTEIN, bien que basée sur des arguments hydrodynamiques, est bien vérifiée : $\frac{D\eta}{T} = \text{const.}$ avec D le coefficient de diffusion et η la viscosité [15]. Cependant, des expériences ont montré que pour les liquides surfondus cette relation n'est plus valide, le ratio $\frac{D\eta}{T}$ augmentant de plusieurs ordre de grandeurs lorsque la température décroît [14, 5, 140]. La dépendance en température du temps de relaxation τ_α est généralement comparable à celle de la viscosité^{†7}, ce qui conduit donc à un découplage entre ce temps défini par des processus de relaxation locaux (au niveau moléculaire) et le temps associé à la diffusion qui caractérise la relaxation à plus grande échelle car faisant intervenir le mouvement des particules sur des distances grandes devant leur taille.

Afin de déceler un découplage analogue dans le système étudié, nous avons étudié

^{†7}Les énergies effectives d'activation sont en général les mêmes ou très voisines, mais il peut y avoir des préfacteurs différents dans les expressions de τ_α et η . Ces préfacteurs sont peu importants lorsque l'on étudie la variation de τ_α et η sur une dizaine d'ordres de grandeur ou plus. Dans une simulation où le domaine est plus limité, les facteurs « sous-dominants » peuvent jouer un rôle. Ici, nous avons choisi de prendre $\eta(T) \sim \tau_\alpha(T)$ sans facteur de température supplémentaire. Un choix différent, par exemple $\eta(T) \sim \frac{\tau_\alpha(T)}{T}$, change l'ampleur du découplage mais pas son existence et son évolution.

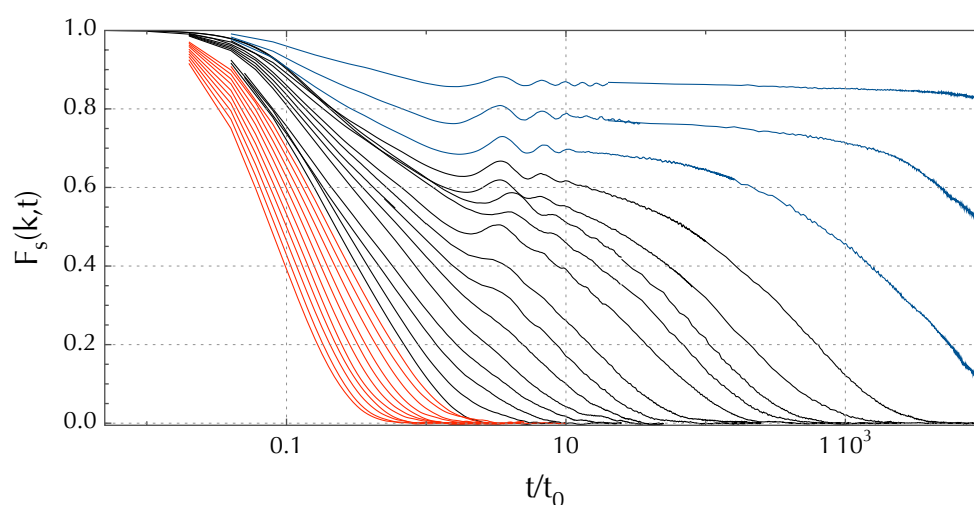


FIGURE 6.10 – $F_s(k,t)$ en fonction de t pour $\kappa\sigma = 0,2$ et pour différentes températures T/T^* allant de 3,9 à 0,1 (de gauche à droite). Pour $T > T^*$, le système relaxe de manière exponentielle (courbes rouges), tandis que pour $T \sim T^*$ et en dessous, un plateau apparaît suivi d'un comportement en exponentielle étirée : $\exp(-(t/\tau)^\beta)$. L'exposant β décroît de 1 à la plus haute température à 0,54 à la température équilibrée la plus basse (courbes en noir). Pour $T < 0,35T^*$, le système est hors d'équilibre et vieillit (courbes bleues) : le système n'a plus le temps de relaxer sur la durée des simulations, ce qui se traduit par l'absence de fin de plateau.

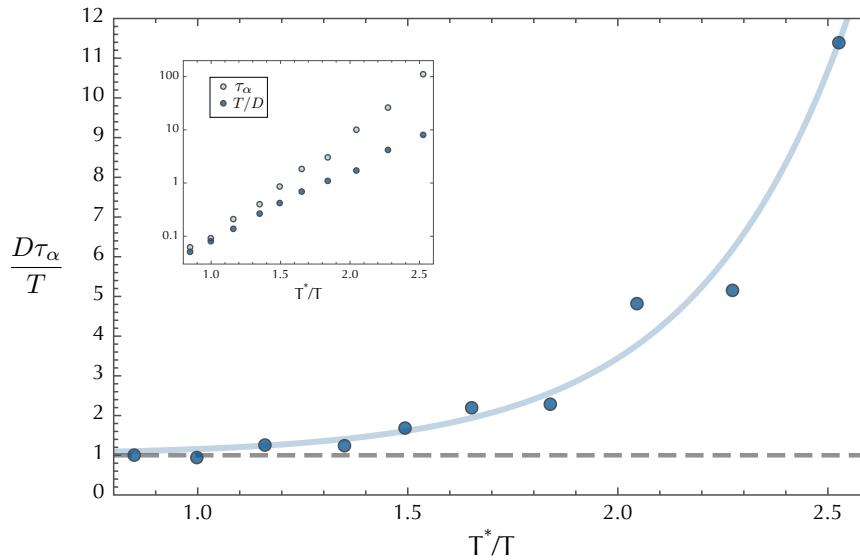


FIGURE 6.11 – Ratio $\frac{D\tau_\alpha}{T}$ caractérisant le découplage entre la diffusion et la relaxation α en fonction de l'inverse de la température pour $\kappa\sigma = 0,1$ et $\rho\sigma^2 = 0,91$. Ce ratio est normalisé à 1 à haute température et cette dernière est normalisée par T^* . L'insert représente $\frac{D}{T}$ et τ_α dans un diagramme d'ARRHENIUS, les ordonnées étant décalées afin de faire coïncider les deux courbes à haute température.

à la fois le coefficient D (voir partie 5.2.2) et le temps de relaxation α via $F_s(k,t)$ (voir partie 5.2.2) et tracé le rapport $\frac{D\tau_\alpha}{T}$ en fonction de la température pour $\kappa\sigma = 0,1$ et $\rho\sigma^2 = 0,91$ (voir la figure 6.11 et [128]). Comme on peut le voir dans l'insert de cette figure, la déviation à un comportement de type ARRHENIUS du liquide à la frustration considérée est faible, ce qui permet de placer le système dans la catégorie des verres plutôt « forts ». Cependant, le rapport $\frac{D\tau_\alpha}{T}$ ne reste pas constant et croît de manière significative : environ un ordre de grandeur sur la plage de température étudiée.

Ainsi le découplage entre relaxation locale et globale est bien présent dans le système étudié, même lorsque celui-ci est plutôt « fort ». L'influence de la frustration (et donc de la fragilité comme nous allons le voir par la suite) sur l'intensité de ce découplage n'a pas été étudiée durant cette thèse, mais il serait intéressant de vérifier si ce découplage s'accroît lorsque le système devient plus fragile.

6.2 Fragilité

L'origine de la fragilité dans les liquides surfondus constitue une des questions majeures associées à la transition vitreuse. Pour un liquide fragile, l'énergie d'activation apparente peut être multipliée par trois entre le liquide ordinaire et T_g , ce qui semble impliquer un processus coopératif de relaxation mettant en jeu un nombre de molécules qui croît lorsque la température diminue. Différentes théories apportent des réponses diverses quant à l'origine de cette coopérativité. Dans l'approche basée sur la frustration [77, 79, 68], c'est la proximité d'une transition critique évitée qui est responsable

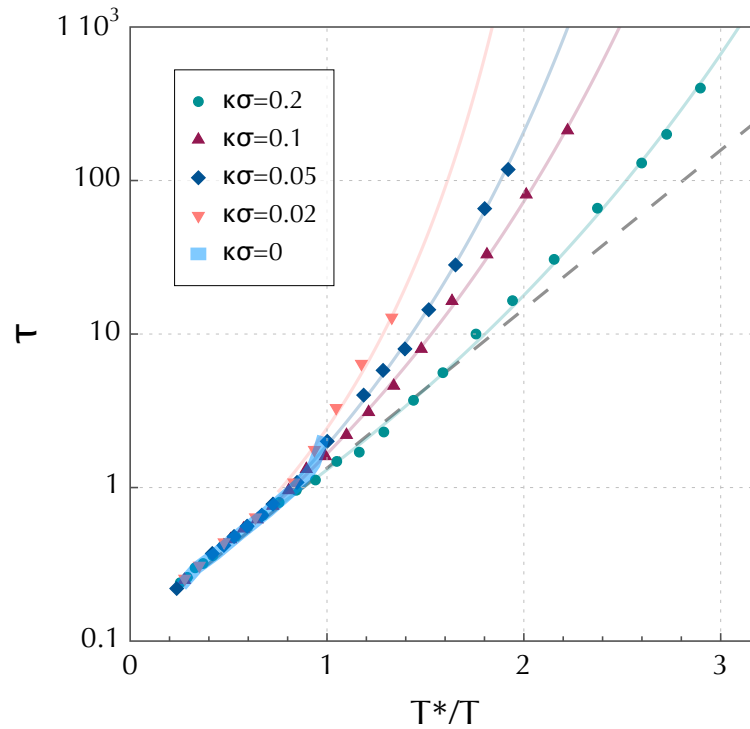


FIGURE 6.12 – Diagramme d'ARRHENIUS du temps de relaxation τ_α pour $\rho \simeq 0,85$ et pour différentes frustrations. La ligne en pointillés prolonge le comportement ARRHENIUS partagé par les différents systèmes (et notamment par le système Euclidien représenté par l'épaisse ligne bleue) dans la phase liquide au dessus de T^* . La déviation par rapport à ce comportement ARRHENIUS augmente lorsque la frustration diminue, ce qui correspond à une fragilité plus importante. Les courbes correspondent à un ajustement sur la formule de VOGEL-FULCHER-TAMMANN.

de l'aspect collectif de la relaxation et la fragilité augmente alors lorsque la frustration diminue.

Notre modèle ayant été construit afin de pouvoir faire varier la frustration via la courbure de l'espace, nous allons pouvoir tester le lien entre fragilité et frustration et vérifier la possibilité de pouvoir contrôler la fragilité du liquide au moyen de la courbure de l'espace.

6.2.1 Influence de la frustration

Nous avons étudié la dépendance en température du temps de relaxation τ_α pour une densité $\rho \simeq 0,85$ et pour diverses frustrations allant de 0,2 à 0,02 (ces résultats sont également présentés en [141]). Pour les plus faibles frustrations, nous avons été limités par le nombre de particules qui va grandissant lorsque la frustration diminue (voir partie 3.2.2) et qui rend alors les simulations numériques très longues, réduisant l'étude de la dynamique à une plage temporelle peu étendue (deux décades). Cependant, comme le montre la figure 6.12, la plage de frustration étudiée et le domaine temporel sont suffisants pour pouvoir déterminer sans ambiguïté l'évolution de cette fragilité avec la frustration.

La figure 6.12 montre dans le liquide au dessus de T^* , que quelle que soit la frustration, le système possède une énergie d'activation apparente constante et *identique* à celle du même système en l'absence de frustration (il s'agit ici du système plongé dans le plan Euclidien). C'est un comportement de type **ARRHENIUS**. On peut interpréter ce résultat de la manière suivante : la relaxation étant localisée et peu collective, les particules ne ressentent pas l'effet de la courbure lors des processus élémentaires de relaxation, d'où l'observation d'un comportement identique quelque soit la frustration. Un changement notable est observé pour $T < T^*$: les courbes dévient significativement de la dépendance **ARRHENIUS** et ce d'autant plus que la frustration est faible. On peut interpréter ce changement comme étant dû à la proximité de la transition évitée à T^* . Le caractère collectif associé à l'extension de l'ordre local croît et ce d'autant plus que la frustration est petite. Cet aspect collectif ou coopératif engendre alors un comportement de type **super-ARRHENIUS** caractéristique des liquides fragiles.

Il est important de noter que dans ce liquide, la variation de la fragilité en fonction de la frustration peut être clairement identifiée sans avoir recours à un ajustement de la dépendance du temps de relaxation avec la température par une loi de type **VOGEL-FULCHER-TAMMANN** ou autre. En effet, le système possède exactement le même temps de relaxation à toutes les frustrations pour les températures supérieures à T^* . L'amplitude de la déviation au comportement **ARRHENIUS** du liquide à haute température observée en dessous de T^* illustre alors directement la fragilité du système. Cependant, afin de quantifier la dépendance de la fragilité en fonction de la frustration et de comparer le domaine de fragilité observé aux fragilités des systèmes réels, nous avons tout de même ajusté la dépendance en température de τ_α par une formule de type **VOGEL-FULCHER-TAMMANN** : $\tau_\alpha = \tau_{\alpha,0} \exp(DT_0/(T - T_0))$ avec $\tau_{\alpha,0}$, D et T_0 trois paramètres ajustables. On peut noter que cette loi de variation pour τ_α suppose une divergence à $T = T_0$ (voir le chapitre 2), ce qui n'est pas envisagé dans les théories basées sur la frustration, mais comme nous venons de le dire cette procédure est ici uniquement utilisée pour quantifier la fragilité.

Pour $\kappa\sigma$ variant de 0,2 à 0,02, D passe de 10,8 à 4,6 (voir la figure 6.13), ce qui traduit l'augmentation de la fragilité lorsque la frustration diminue ; dans le même temps T_0/T^* augmente de 0,12 à 0,33, toutes ces valeurs étant comparables à celles habituellement observées dans les simulations numériques. Ces dernières, en effet, ne permettent pas d'atteindre des fragilités aussi élevées que celles rencontrées dans les liquides fragiles réels.

La variation de la fragilité avec la frustration peut être comprise avec l'argument suivant. Aux températures $T > T^*$, la seule échelle d'énergie est fournie par l'énergie d'interaction du potentiel de **LENNARD-JONES** et ce quelle que soit la frustration. L'énergie d'activation effective correspondant ici à la pente de $\ln(\tau_\alpha)$ en fonction de $1/T$ (voir la figure 6.12) est bien de l'ordre de cette énergie d'interaction. A très basse température, comme nous le développerons plus loin, la relaxation est dominée par le mouvement des rares défauts topologiques restants. L'énergie d'activation effective est alors donnée par l'énergie caractéristique de ces défauts. Le temps de relaxation τ_α évolue continûment avec la température entre ces deux régimes et l'on peut donc estimer la fragilité comme le rapport des énergies d'activation effectives à basse et haute température.

Pour évaluer l'énergie typique d'activation pour le mouvement des défauts topologiques, plusieurs approches sont possibles :

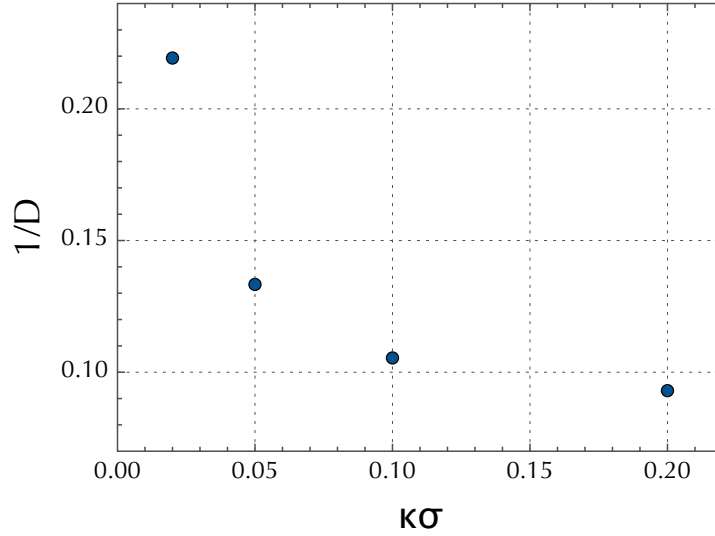


FIGURE 6.13 – Inverse du coefficient D du « fit » de VOGEL-FULCHER-TAMMANN pour différentes frustrations ; $1/D$ est une mesure de la fragilité du système qui augmente lorsque la frustration diminue.

- on peut estimer grossièrement l'énergie d'activation en l'assimilant à l'énergie des disinclinations 7 irréductibles (induites par la courbure) plongées dans une phase hexatique dans le plan hyperbolique. L'énergie d'une disinclinaison isolée peut être calculée de la manière suivante. Pour une phase hexatique dans le plan hyperbolique, en généralisant le cas Euclidien, la fonctionnelle d'énergie libre est donnée dans la limite élastique continue par [58] :

$$F[\theta] \approx \frac{K_A}{2} \int_0^R \frac{\sinh(\kappa r)}{\kappa} dr \int_0^{2\pi} d\phi |\nabla\theta(r, \phi)|^2, \quad (6.3)$$

où K_A est une constante élastique (constante de FRANK), R la taille du système et $\theta(r, \phi)$ le champ de phase du paramètre d'ordre hexatique défini en (3.1). Le champ correspondant à une disinclinaison qui est un défaut topologique dans l'ordre hexatique doit satisfaire $\oint \nabla\theta \cdot d\ell = m\frac{\pi}{3}$ où m correspond à la charge de la disinclinaison. Par minimisation de l'énergie libre $F[\theta]$, on obtient alors la solution (localisée) $\theta = \frac{m}{6}\phi$, ce qui conduit à l'énergie (libre) suivante pour une disinclinaison plongée dans une phase hexatique dans le plan hyperbolique :

$$F_d = \frac{m\pi}{36} K_A \ln \left(\frac{\tanh\left(\frac{\kappa R^*}{2}\right)}{\tanh\left(\frac{\kappa\sigma}{2}\right)} \right). \quad (6.4)$$

Pour une disinclinaison 7, en excès, $m = 1$ et R^* est la distance moyenne entre disinclinations, c'est-à-dire ici $R^* \sim \kappa^{-1}$. Pour des frustrations faibles, comme c'est le cas dans le système étudié, ceci donne un comportement en $\ln(1/(\kappa\sigma))$. L'énergie d'interaction entre disinclinations se comporte de la même manière [142].

- Une seconde estimation, proposée par D. NELSON [143], consiste à considérer que la relaxation s'effectue par des échanges de dislocations entre îlots de défauts. Dans chaque îlot, la disinclinaison en excès engendre un potentiel quadratique confinant transversalement les dislocations [136] : $E_d(y,d) \sim \frac{y^2}{d}$ où y est la distance de la dislocation à l'axe de la cicatrice de défauts et d la distance de la dislocation dans la cicatrice par rapport à la disinclinaison en excès. Cependant, pour les dislocations, le seul moyen de relaxer est de diffuser selon cette direction transversale (voir figure 6.15) car leur vecteur de BURGERS est perpendiculaire à l'axe de la cicatrice ; leur mouvement dans l'alignement de la structure linéaire est en effet beaucoup plus pénalisant énergétiquement [58, 144]. Si l'on suppose une relaxation gouvernée par les dislocations à l'extrémité des cicatrices qui peuvent alors passer d'îlot en îlot par diffusion dans leur potentiel quadratique, l'énergie typique pour des tels mouvements élémentaires est fixée en évaluant le potentiel $E_d(y,d)$ pour $y \simeq (\kappa\sigma)^{-1}$ (distance typique entre deux îlots de défauts) et $d \simeq (\kappa\sigma)^{-1}$ (taille typique des cicatrices). On obtient finalement une énergie typique $E_d((\kappa\sigma)^{-1},(\kappa\sigma)^{-1}) \sim (\kappa\sigma)^{-1}$.

Dans la première estimation, la fragilité varie donc comme $\ln(1/(\kappa\sigma))$ pour des frustrations faibles et elle varie comme $1/(\kappa\sigma)$ dans la deuxième estimation. (Nous verrons plus loin qu'empiriquement nous trouvons plutôt un comportement intermédiaire en $1/\sqrt{\kappa\sigma}$.) Dans tous les cas, la fragilité est prédite comme augmentant lorsque la courbure et donc la frustration diminuent. Contrôler la courbure de l'espace permet donc de contrôler la fragilité du liquide. Les fragilités obtenues dans nos simulations numériques sont limitées uniquement pour des raisons pratiques (temps de calcul). L'argument précédent montre que le modèle conduit à des fragilités aussi grandes que l'on veut dans la limite où la frustration (courbure) tend vers zéro. C'est aussi le premier modèle de liquide vitrifiable dans lequel les phénomènes collectifs ou coopératifs peuvent être clairement séparés des phénomènes à l'échelle atomique.

6.2.2 Influence de la densité

Afin d'étudier l'influence de la densité sur la dynamique du système à frustration constante, nous avons suivi l'évolution du temps de relaxation τ_α pour un système de frustration $\kappa\sigma = 0,1$ à trois densités différentes : 0,91, 0,852 et 0,794 (voir figure 6.14). A haute température ($T^*/T < 0,5$), le densité ne semble pas jouer de rôle particulier dans la relaxation du système. A plus basse température mais au dessus de T^* , le système possède une énergie d'activation quasi constante mais qui dépend de la densité. Cette énergie d'activation croît avec la densité, ce qui peut se comprendre de la manière suivante : la structure locale devenant plus dense son énergie de cohésion est plus importante et les processus de relaxation élémentaires entrant en jeu dans la phase liquide et faisant intervenir un changement de cet arrangement local des particules, requièrent alors plus d'énergie. Dans la phase « surfondue » ($T^*/T > 1$), le comportement dépend notablement de la densité.

Pour le système le plus dense, la dynamique semble de type ARRHENIUS sur toute la gamme de températures (voir figure 6.14). Pour la densité intermédiaire, le système marque une légère déviation au comportement ARRHENIUS dans le régime surfondu. C'est la densité utilisée précédemment pour l'étude en fonction de la courbure. Pour la

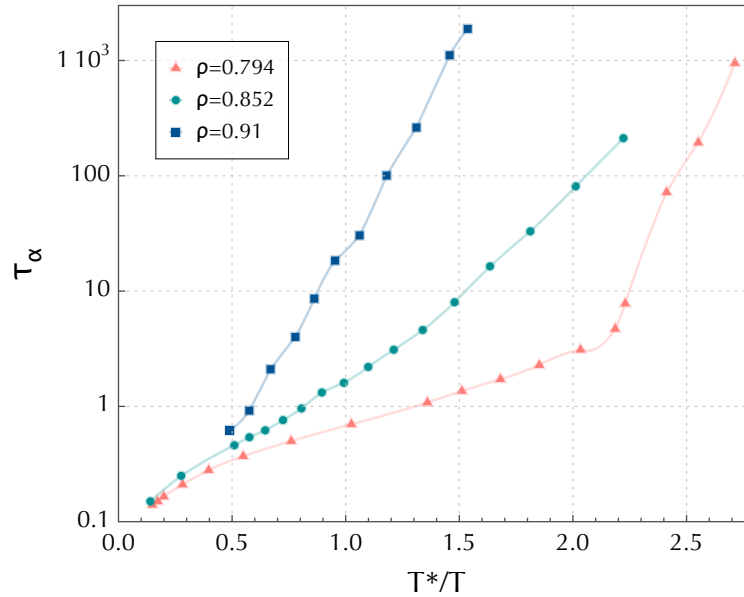


FIGURE 6.14 – Diagramme d'ARRHENIUS du temps de relaxation τ_α pour une frustration $\kappa\sigma = 0,1$ et trois densités différentes : 0,91, 0,852 et 0,794. On peut noter que l'énergie d'activation effective augmente avec la densité.

densité la plus faible, le système montre un changement brutal de comportement entre deux régimes linéaires de type ARRHENIUS (voir la figure 6.14). Cependant, une étude plus approfondie nous a montré que le système à cette densité subissait une sorte de séparation de phase du type de celle présentée dans la figure 3.6 : le système se sépare en une région dont la densité est de l'ordre de 0,9 et une région vide. La dynamique à très basse température est alors quasiment identique^{†8} à celle du système le plus dense présenté ci-dessus. Pour $T^*/T > 2$, on observe en effet un comportement de type essentiellement ARRHENIUS dont l'énergie d'activation associée correspond à celle du système le plus dense. Dans ce cas, le changement de comportement de τ_α avec la température résulte donc d'un artefact.

Pour la frustration relativement forte considérée, nous n'observons donc pas de modification significative de la fragilité du système (qui reste essentiellement fort). L'énergie d'activation par contre croît notablement avec la densité.

6.3 Structure à basse température

Aux températures les plus basses et pour des frustrations suffisamment faibles, le système s'organise en régions d'ordre hexatique ou hexagonal entrecoupées d'îlots de défauts formés de dislocations organisées linéairement autour d'une disinclinaison γ en excès (voir figure 6.15). Rappelons que la courbure de l'espace induit une densité irréductible de disinclinaisons γ , c'est-à-dire de charge $-\frac{\pi}{3}$. Plus précisément, le nombre de

^{†8}Aux effets de surfaces induits par les « bulles » près.

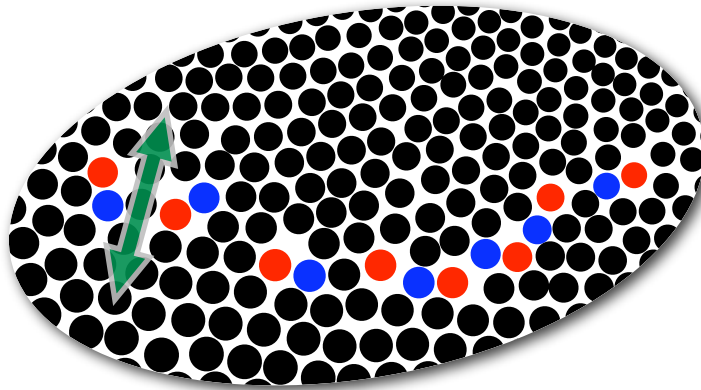


FIGURE 6.15 – Structure linéaire de défauts observée aux plus basses températures (dans ce cas, $\kappa\sigma = 0,05$). Chaque structure possède une disinclinaison négative 7 (en rouge) en excès. Celle-ci n'est pas forcément localisable et sa position dans la structure peut changer rapidement (une dislocation est un dipôle de disinclinaisons 5-7). La flèche verte indique la diffusion des dislocations dans le potentiel harmonique transversal créé par la disinclinaison en excès.

défauts irréductibles dans un système aux conditions aux limites périodiques est fixé par le genre g de la surface compacte associée (voir le chapitre 4) :

$$N_{\text{disinclinaisons}} = 12(g - 1), \quad (6.5)$$

ce qui donne 12 défauts irréductibles dans la cellule élémentaire octogonale ($g = 2$) et 24 dans la cellule élémentaire à 14 côtés ($g = 3$). Puisque l'aire de la cellule élémentaire dépend à la fois de la courbure de l'espace et du genre g , $A = 4\pi\kappa^{-2}(g - 1)$, la densité irréductible de disinclinaisons 7 est donc $n_{\text{disinclinaisons}} = \frac{3\kappa^2}{\pi}$, qui correspond à l'équation (3.5). Comme l'illustre la figure 6.15, il existe même à basse température des défauts supplémentaires qui, sous forme de dislocations (composées de « dipôles » de disinclinaisons 5-7), viennent se fixer sur les disinclinaisons 7 induites par la courbure.

Le même genre de structures de défauts (cicatrices de défauts ou *grain boundary scars*) apparaît dans d'autres types d'espaces courbes, notamment sur la sphère S^2 où des simulations [134, 137] et des expériences [135, 136] montrent l'existence de telles structures. Une description théorique de ces structures basée sur une théorie élastique continue a été proposée [133] et permet de déterminer leur extension ainsi que le nombre de dislocations par « cicatrice » à température nulle.

Afin de vérifier si cette approche s'applique au présent système (courbure négative et température finie), nous avons étudié la densité de défauts pour différentes frustrations et différentes températures. On peut alors remonter au nombre de dislocations par cicatrice et ainsi le comparer aux prédictions théoriques. En effet, le nombre de dislocations par disinclinaison en excès correspond au nombre de disinclinaisons 5, qui à basse température forment toutes une dislocation par appariement avec une disinclinaison 7, divisé par le nombre de disinclinaisons 7 en excès. La figure 6.16 représente l'évolution avec la température de ce nombre de dislocations par disinclinaison en excès.

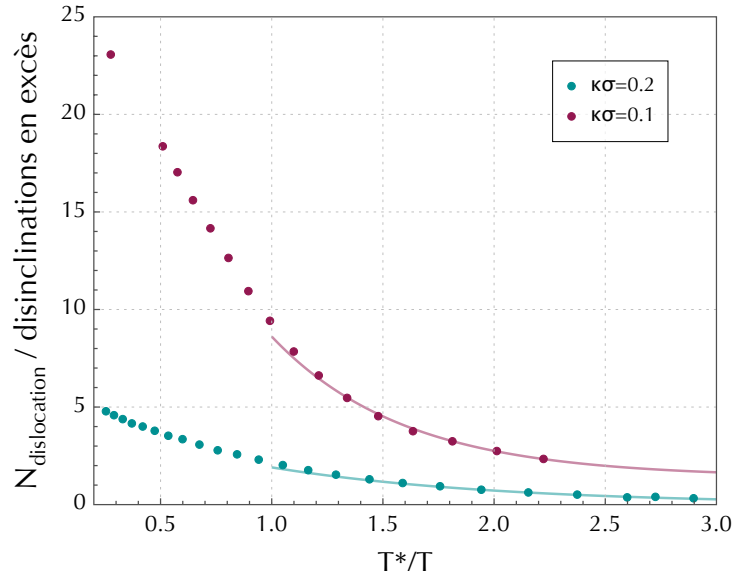


FIGURE 6.16 – Evolution du nombre de dislocations par disinclinaison en excès en fonction de la température pour les deux frustrations étudiées les plus élevées : $\kappa\sigma = 0,2$ et $\kappa\sigma = 0,1$. Ce nombre sature vers une limite correspondant au nombre moyen de dislocations dans une structure linéaire à température nulle. Cette limite de saturation est déterminée en ajustant les données avec une décroissance exponentielle (vers une constante) pour $T < T^*$ (voir les deux courbes de cette figure).

Seules les deux frustrations les plus fortes sont ici représentées car, pour les autres, les températures accessibles avec les simulations effectuées sont trop élevées pour pouvoir déterminer la limite vers laquelle tend ce nombre de dislocations. On remarque que le nombre de dislocations sature à basse température pour tendre vers une limite que l'on va pouvoir comparer aux prédictions théoriques à température nulle.

D. NELSON et ses collaborateurs [133, 134] ont, via une description élastique (donc continue) du système, dérivé le nombre de dislocations N_d contenues dans les structures linéaires de défauts à température nulle dans le cas d'un système plongé dans une variété Riemannienne de courbure constante. Dans le cas du plan hyperbolique [143], la formule s'écrit :

$$N_d = -\text{cste} + \frac{\pi}{3} \frac{7 \cosh^{-1}\left(\frac{7}{6}\right) - \sqrt{13}}{\kappa\sigma}. \quad (6.6)$$

Le seul paramètre ajustable dépendant à priori des détails du système (type d'interactions par exemple) étant le terme constant, il est facile de tester la dépendance de N_d avec la courbure. En ajustant la constante, nous obtenons un résultat compatible avec l'équation (6.6). Nous avons ajouté sur la figure une estimation (la valeur indiquée est une borne supérieure) de N_d pour une frustration plus faible ($\kappa\sigma = 0,05$), mais l'erreur associée à la détermination de N_d est importante (voir la figure 6.17). On peut d'ailleurs noter que la valeur trouvée pour la constante (proche de 5) est du même ordre de grandeur que celle qui a été obtenue à partir d'expériences et de simulations sur la sphère [135, 134, 137]. L'étude de frustrations plus faibles demeure néanmoins nécessaire afin de pouvoir tester plus précisément cette prédiction théorique.

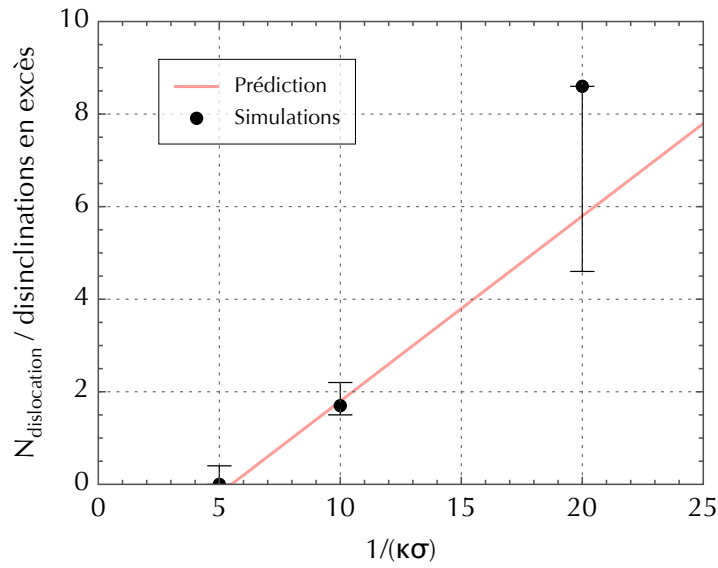


FIGURE 6.17 – Comparaison du nombre de dislocations par structure linéaire extrapolé à $T = 0$ dans les simulations à celui prédit par une théorie élastique continue [133, 143]. La barre d'erreur est importante pour la frustration la plus faible car le système n'a pas encore atteint le régime de très basse température.

Finalement, au moins pour les deux frustrations les plus fortes, le système semble avoir atteint à basse température le régime où une description continue, centrée sur les rares défauts topologiques, semble possible.

Chapitre 7

Structure, défauts topologiques et dynamique

L'identification d'une longueur caractéristique qui croît lors du ralentissement des relaxations constitue l'un des enjeux majeurs dans l'étude de la transition vitreuse. Plusieurs approches théoriques de la transition vitreuse (RFOT, frustration, . . .) se basent sur l'existence et la croissance d'une telle longueur pour expliquer l'universalité et reproduire la phénoménologie des liquides surfondus (voir le chapitre 2). Les théories divergent cependant quant à la nature de la longueur caractéristique : purement dynamique pour certaines (couplage de modes, modèles à contraintes cinétiques), elle serait statique pour d'autres (RFOT, frustration). L'existence d'une longueur statique pertinente pour expliquer la transition vitreuse n'a pas pu être (encore?) mise en évidence expérimentalement et les résultats de simulations numériques restent préliminaires [145, 45, 46].

D'un point de vue expérimental et numérique, l'existence et la croissance d'une longueur caractéristique « dynamique » a pu par contre être clairement identifiée [6, 7, 8, 9, 10, 11, 12]. Cette longueur est associée aux hétérogénéités dynamiques et quantifie alors les corrélations spatiales dans la dynamique du système. Se posent alors les questions suivantes : dans quelle mesure cette longueur dynamique est-elle associée au ralentissement de la relaxation ? Cette longueur dynamique est-elle reliée à une longueur statique ? Si oui, laquelle ? Ces interrogations restent à l'heure actuelle ouvertes.

Le liquide modèle introduit dans cette thèse permet d'appliquer les méthodes usuelles pour estimer une longueur caractéristique dynamique via l'étude de la susceptibilité dynamique à quatre points. De plus, contrairement à de nombreux systèmes, l'ordre local est connu, ce qui permet de mesurer son extension et d'y associer une longueur caractéristique statique. Nous avons ainsi la possibilité d'étudier si cette longueur statique joue un rôle dans le ralentissement des relaxations et, si tel est le cas, étudier son lien éventuel avec la longueur dynamique.

7.1 Défauts topologiques et hétérogénéités dynamiques

Comme nous l'avons vu précédemment, les défauts topologiques constituent dans le modèle étudié ici un moyen efficace de caractériser l'organisation du système, plus

particulièrement à basse température. Les disinclinaisons en excès introduites par la courbure du plan hyperbolique voient leur rôle devenir prépondérant pour des températures inférieures à T^* où elles tendent à organiser le système en régions de défauts distinctes possédant chacune une disinclinaison 7 en excès accompagnée d'une chaîne de dislocations. Entre ces régions, le système est organisé de manière hexagonale^{†1}. D'un point de vue structural, le système passe donc d'un état liquide homogène à un état hétérogène si l'on considère les défauts topologiques (alors que la fonction de distribution de paires $g(r)$ diffère très peu de celle du liquide à plus haute température).

Il est alors tentant de relier cette hétérogénéité de la structure à l'hétérogénéité spatiale de la dynamique que l'on observe de manière générique dans les systèmes vitreux. Afin de vérifier si les défauts topologiques jouent un rôle quelconque dans la dynamique du système, en particulier sur son caractère hétérogène, il nous a fallu observer comment se répartit spatialement la relaxation dans le système (voir également [141]). L'utilisation d'un ensemble isoconfigurationnel afin de déterminer la propensité [146, 147] de chaque particule et de regarder sa distribution spatiale, constitue un outil précis, quantitatif et à priori le mieux adapté afin de caractériser la distribution spatiale de la dynamique d'un système. Cependant cette méthode est très coûteuse en temps de calcul car, pour un même système, elle nécessite de multiplier le nombre de simulations par au moins 100, voire 1000^{†2}, ce qui est totalement inenvisageable dans notre cas. Un moyen plus rapide pour détecter l'hétérogénéité de la dynamique consiste à suivre la trajectoire de chaque particule effectuée dans un intervalle de temps donné. Le choix de cet intervalle est important. En effet, aux temps très courts, toutes les particules se sont déplacées d'une distance comparable (mouvement balistique simple) et la dynamique apparaît homogène. Aux temps très longs, toutes les particules ont diffusé dans le système et, à nouveau, tout apparaît homogène. Afin de déterminer au mieux le temps de visualisation des trajectoires, il faut revenir aux courbes présentant la distance moyenne parcourue par les particules (voir figure 6.9) : l'apparition d'un plateau marque la contrainte des voisins sur la dynamique d'une particule (« effet de cage »). Cette contrainte se relâchant à la sortie du plateau où les premières particules commencent à diffuser. La visualisation des trajectoires sur un temps correspondant à la sortie de ce plateau va alors permettre la mise en évidence de régions plus ou moins mobiles. Ce qui est important dans ce type de visualisation, c'est l'évolution avec la température, qui permet de contraster clairement dynamique homogène et dynamique hétérogène.

Les figures 7.1(a) et 7.1(b) montrent les trajectoires des particules d'un système où $\kappa\sigma = 0,05$ et $\rho = 0,85$ pour des températures respectives $T/T^* = 2,4$ et $T/T^* = 0,52$. La durée de suivi des trajectoires correspond à un temps tel que $\langle r(t) \rangle \simeq \sigma$, ce qui correspond à la sortie du plateau dans les courbes de diffusion des particules. A haute température, le système relaxe bien de manière homogène, comme on s'y attend dans un liquide, tandis qu'à basse température le système relaxe de manière fortement hétérogène : on observe quelques îlots de forte mobilité répartis au sein d'un ensemble de particules bloquées par leurs voisines et donc contraintes à vibrer dans un

^{†1}Plus précisément, de manière hexatique car les simulations semblent montrer que des dislocations libres peuvent exister dans ces régions.

^{†2}Ce qui correspond au nombre d'éléments de l'ensemble isoconfigurationnel, où pour chaque élément la distribution initiale des vitesses est différente, tout en gardant les mêmes positions des particules.

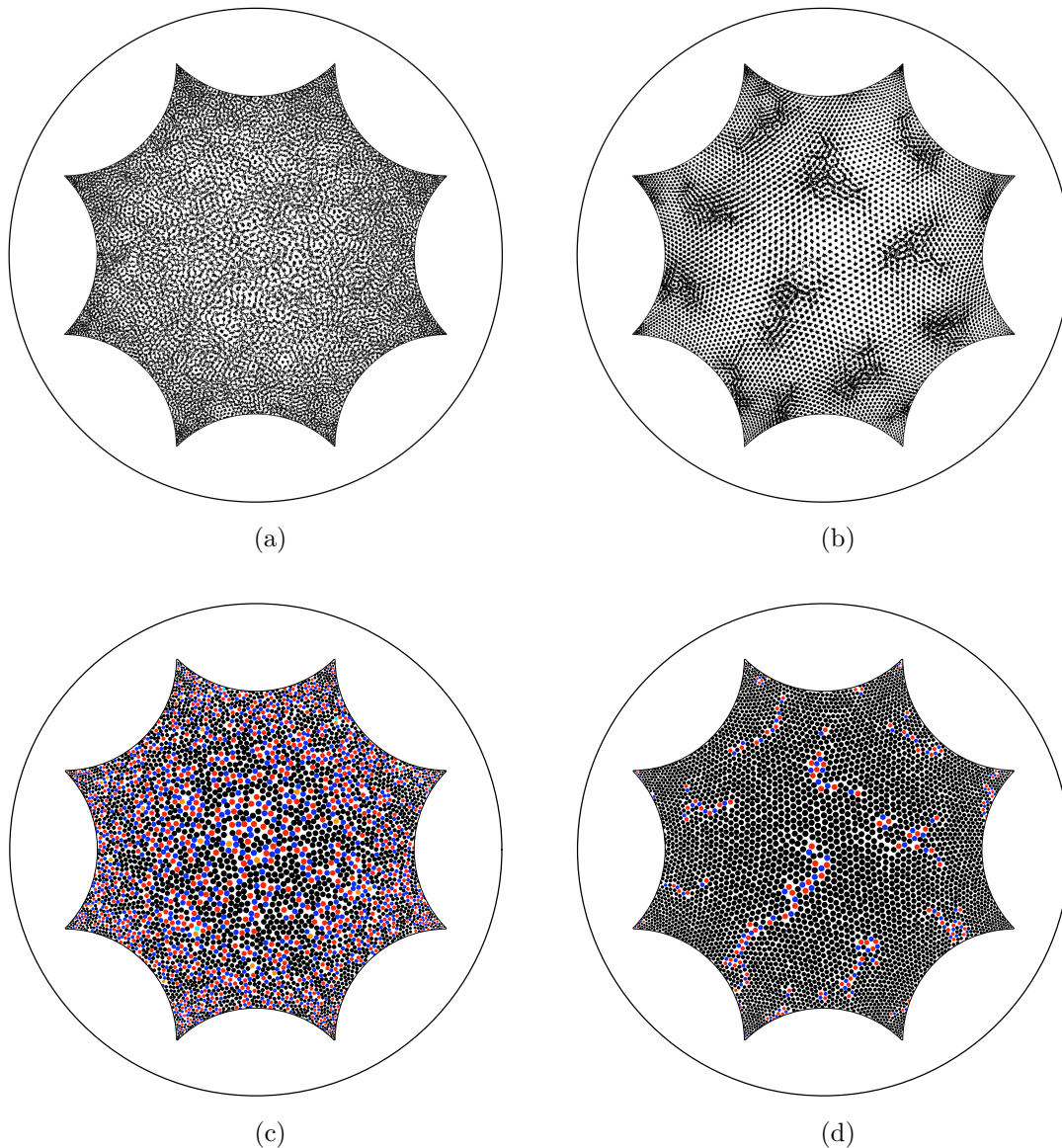


FIGURE 7.1 – (a),(b) Trajectoires des particules sur une durée telle que la distance moyenne parcourue soit de l'ordre de σ pour (a) $T/T^* = 2,4$ et (b) $T/T^* = 0,52$ (dans les deux cas $\kappa\sigma = 0,05$ et $\rho = 0,85$). Tandis qu'à haute température toutes les particules semblent se déplacer de manière comparable, traduisant ainsi une dynamique homogène, à plus basse température la situation est totalement différente : la plupart des particules sont cantonnées à des mouvements au sein de la « cage » formée par leurs voisins, alors que la mobilité du système est concentrée dans de rares régions localisées. La dynamique est dans ce cas fortement hétérogène d'un point de vue spatial. (c),(d) Les mêmes configurations que dans les figures (a) et (b) (respectivement) sont représentées en mettant en évidence les défauts topologiques via un code de couleur indiquant la coordinence des particules (voir partie 5.2.1). On note la correspondance claire entre les régions comportant des défauts en (d) et les régions de grande mobilité en (b).

espace confiné sur le temps d'observation. Le contraste de mobilité et la localisation sont frappants et mettent bien en évidence le caractère spatialement hétérogène de la dynamique du système. A noter que ce contraste de mobilité diminue progressivement lorsque la température augmente, jusqu'à disparaître entièrement dans le liquide comme montré dans la figure 7.1(a).

Dans les figures 7.1(c) et 7.1(d) nous avons représenté les configurations correspondant au temps initial des trajectoires (choisir un temps différent ne modifie pas les conclusions si celui-ci reste dans l'intervalle où les trajectoires sont tracées). A haute température, la configuration comporte de nombreux défauts qui forment une sorte de plasma homogène. A basse température, au contraire, les rares défauts se regroupent en régions localisées. En représentant les défauts topologiques, on remarque la correspondance évidente entre les régions mobiles et les régions où se trouvent les défauts topologiques. Les disinclinaisons en excès s'organisent à basse température en formant des îlots de dislocations qui permettent une relaxation locale du système^{†3}. Afin de raffiner cette interprétation, il faudrait caractériser le mouvement des dislocations au sein et entre ces îlots, ainsi que le mouvement propre de ces îlots aux temps longs ; c'est en effet là que se situe la clé de la compréhension de la dynamique du système à basse température. Cet aspect sera plus largement développé dans la partie 7.3.2.

On peut également noter que la frustration ne joue pas de rôle apparent sur le lien entre défauts topologiques et mobilité à basse température dans le sens où l'effet est toujours présent : les systèmes pour $\kappa\sigma = 0,1$ et $\kappa\sigma = 0,2$ montrent le même comportement que le système pour $\kappa\sigma = 0,05$ représenté dans la figure 7.1. Néanmoins, la séparation spatiale des zones de mobilité étant plus faible pour les frustrations importantes, le contraste de mobilité est moins saisissant que dans le cas de la figure 7.1.

7.2 Longueurs caractéristiques

En vue d'une meilleure compréhension de la relation entre structure et dynamique, il est nécessaire de mieux quantifier l'évolution de la structure et de la dynamique dans le liquide, notamment à l'aide de longueurs caractéristiques.

7.2.1 Corrélations structurales statiques

La mesure de l'extension de l'ordre hexagonal/hexatique passe par l'étude de la fonction de corrélation $G_6(r)$ présentée dans la partie 3.1.2. Cette fonction de corrélation a été calculée pour trois systèmes ($\rho \simeq 0,85$) de frustration $\kappa\sigma = 0,2$, $\kappa\sigma = 0,1$ et $\kappa\sigma = 0,05$. Dans tous les cas, les températures minimales atteintes sont supérieures à celles atteintes pour la simple détermination du temps de relaxation τ_α du système (voir figure 6.12). Comme évoqué précédemment, le calcul des corrélations s'effectue en effet sur un système deux fois plus grand et la détermination du paramètre orientationnel fait appel à des triangulations de DELAUNAY, ce qui, au final, alourdit considérablement le calcul nécessaire pour obtenir la fonction $G_6(r)$.

^{†3}On sait par exemple que dans le plan Euclidien, la viscosité est directement liée à la densité de dislocations [91].

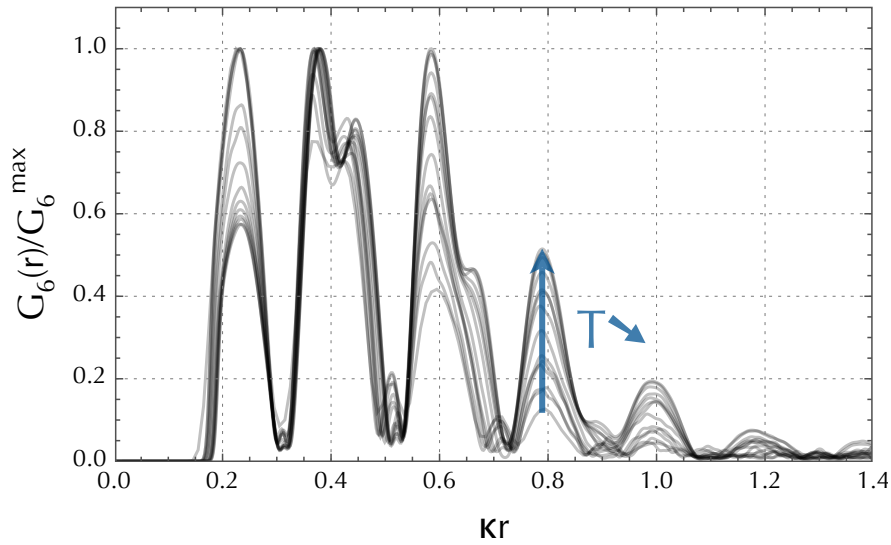


FIGURE 7.2 – Fonction de corrélation $G_6(r)$ normalisée par G_6^{\max} pour un système tel que $\rho \simeq 0,85$ et $\kappa\sigma = 0,2$. Les températures s'échelonnent entre $T/T^* = 4,55$ et $T/T^* = 0,52$. On peut remarquer que l'extension de l'ordre hexagonal/hexatique augmente légèrement pour saturer vers κ^{-1} (les courbes des températures les plus basses sont quasiment superposées).

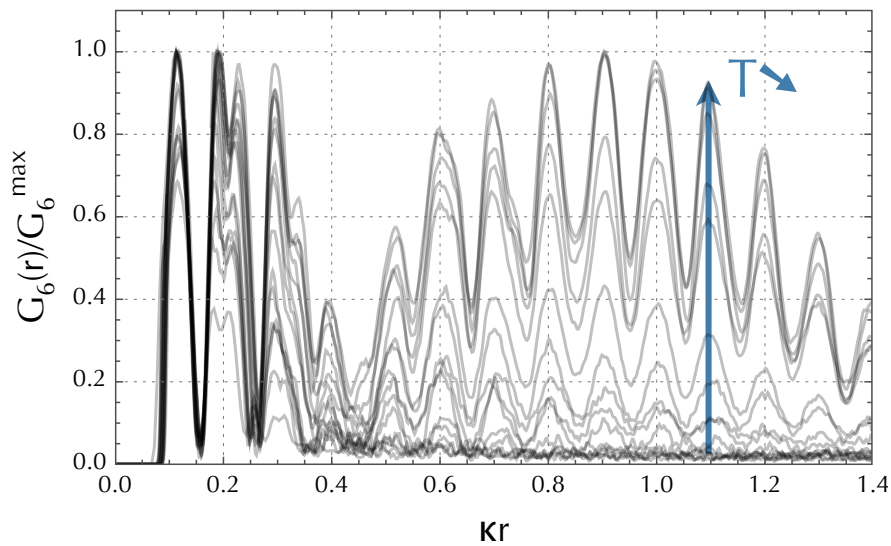


FIGURE 7.3 – Fonction de corrélation $G_6(r)$ normalisée par G_6^{\max} pour un système tel que $\rho \simeq 0,85$ et $\kappa\sigma = 0,1$. Les températures s'échelonnent entre $T/T^* = 4,35$ et $T/T^* = 0,45$. On peut remarquer que l'extension de l'ordre hexagonal/hexatique augmente fortement et une modulation apparaît pour les températures les plus basses.

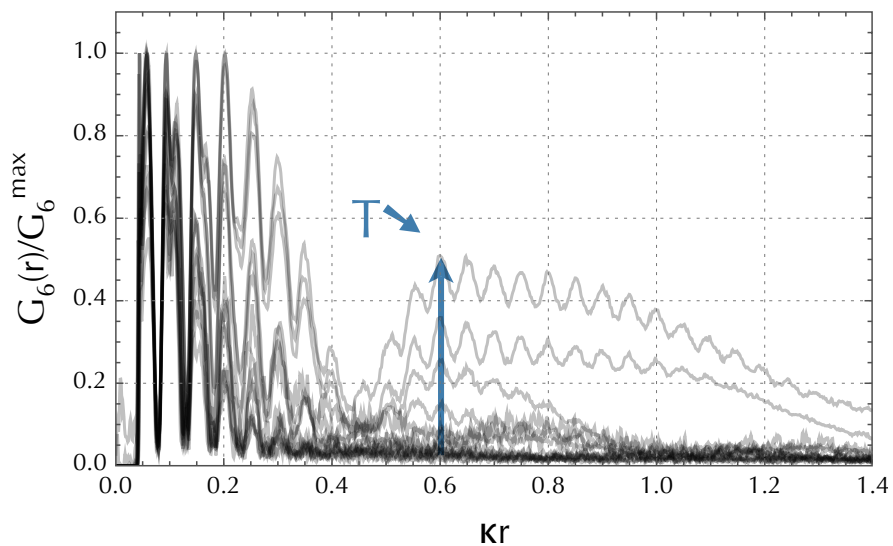


FIGURE 7.4 – Fonction de corrélation $G_6(r)$ normalisée par G_6^{\max} pour un système tel que $\rho \simeq 0,85$ et $\kappa\sigma = 0,05$. Les températures s'échelonnent entre $T/T^* = 4,01$ et $T/T^* = 0,98$. On peut remarquer que l'extension de l'ordre hexagonal/hexatique augmente très fortement lorsque l'on abaisse la température et une modulation apparaît pour les températures les plus basses. La saturation de l'extension de cet ordre n'est pas observée dans la gamme de températures étudiée.

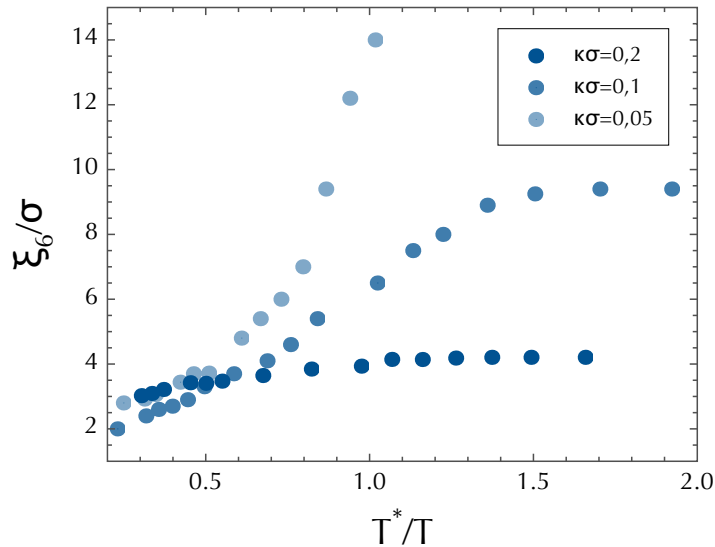


FIGURE 7.5 – Evolution de la longueur de corrélation statique ξ_6 en fonction de la température et de la frustration. On peut noter une saturation aux basses températures (pour les deux frustrations les plus fortes pour lesquelles nous avons les données) et une croissance d’autant plus rapide que la frustration est faible.

Les figures 7.2, 7.3 et 7.4 présentent l’évolution de $G_6(r)$ lorsque la température diminue pour les trois frustrations indiquées précédemment. On y remarque tout d’abord que l’ordre hexagonal/hexatique est à courte portée dans la phase liquide et que son extension croît lorsque la température diminue jusqu’à saturer vers une distance de l’ordre de κ^{-1} aux températures les plus basses. Ainsi, en unités σ , la portée maximale est de l’ordre de la longueur de frustration $1/(\kappa\sigma)$ qui grandit quand la frustration baisse.

Pour les frustrations les plus faibles, une modulation apparaît dans la décroissance de la fonction de corrélation aux températures les plus basses. Nous interprétons cette modulation comme résultant de l’organisation du liquide en domaines d’ordre hexagonal/hexatique séparés par des régions de défauts. L’apparition d’une telle modulation est à rapprocher de celle observée dans les systèmes de spins à frustration coulombienne où des phases lamellaires peuvent apparaître et induisent alors de telles modulations dans les fonctions de corrélation [69, 70].

Afin de quantifier l’extension de l’ordre hexagonal, nous avons extrait des fonctions de corrélation $G_6(r)$ précédentes une longueur caractéristique ξ_6 . Lorsqu’une modulation de $G_6(r)$ est présente, la longueur ξ_6 est prise égale à la distance correspondant au maximum du premier pic de la modulation^{†4}, tandis que dans le cas contraire ξ_6 est déterminée par la longueur caractéristique de la décroissance exponentielle.

L’évolution de ξ_6 en fonction de la température et de la frustration est présentée dans la figure 7.5. Pour les deux frustrations les plus fortes, on trouve bien que ξ_6 sature à une

^{†4}car les autres pics éventuels ne sont pas visibles pour les distances sur lesquelles la fonction de corrélation est calculée. Cette distance donne la taille caractéristique des domaines hexatiques.

distance κ^{-1} aux plus basses températures. Cette saturation est imposée par la courbure de l'espace qui, introduisant une densité irréductible de défauts topologiques, empêche l'extension à grande distance de l'ordre hexagonal/hexatique. Pour la frustration la plus faible, l'extension de l'ordre hexagonal n'a pas encore saturé à la température la plus basse ; on remarque cependant que moins le système est frustré, plus ξ_6 grandit rapidement et plus la température de saturation est basse. On peut également noter qu'à haute température ξ_6 est identique pour toutes les valeurs de la frustration, ce qui est cohérent avec un ordre liquide à courte portée et donc indépendant de la frustration car la courbure de l'espace n'intervient alors pas.

En résumé, les résultats présentés dans cette partie confirment l'existence dans ce système d'une longueur de corrélation statique augmentant lorsque la température diminue. La rapidité de la croissance de cette longueur dépend de la frustration, qui gouverne également la température et la distance auxquelles la longueur sature. Cette saturation, intimement liée à la frustration, est un aspect important de la phénoménologie du présent modèle.

7.2.2 Corrélations spatiales dans la dynamique

La susceptibilité dynamique à quatre points $\chi_4(t)$ a été calculée pour les mêmes systèmes que dans la section précédente et pour les mêmes températures^{‡5} (voir les figures 7.6, 7.7 et 7.8). L'évolution temporelle ainsi que l'évolution en fonction de la température de cette susceptibilité sont comparables à ce qui est génériquement observé dans les simulations de systèmes vitreux [7, 9, 10].

Pour la frustration la plus forte où la gamme de température est la plus étendue, on remarque qu'un changement de comportement dans la croissance de l'amplitude maximale χ_4^{\max} de la susceptibilité intervient dans le régime visqueux nettement en dessous de T^* . On peut tracer l'amplitude maximale de χ_4 en fonction de la température et de la frustration (voir figure 7.9), amplitude qui reflète le nombre de particules dynamiquement corrélées N_{corr} . On observe alors plusieurs régimes :

- pour $T > T^*$, l'amplitude maximale de $\chi_4(t)$ est strictement identique pour toutes les frustrations et augmente lorsque T diminue. Ceci traduit le fait que l'hétérogénéité de la dynamique augmente dans la phase liquide de manière identique pour toutes les frustrations. Dans ce régime, la dynamique est essentiellement indépendante de la frustration (c'est-à-dire, rappelons-le, de la courbure de l'espace).
- Aux alentours de T^* (légèrement au dessus), l'amplitude maximale de $\chi_4(t)$ commence à augmenter plus rapidement pour les frustrations les plus faibles, traduisant une dynamique plus hétérogène et dépendante de la frustration.
- Pour $T < T_{crossover}(\kappa) < T^*$, la croissance de l'amplitude maximale de $\chi_4(t)$ s'infléchit pour prendre un comportement en $(\frac{T^*}{T})^2$ aux températures les plus basses. Calculée dans un ensemble NVT , cette dépendance du maximum de $\chi_4(t)$

^{‡5}Sauf pour la frustration la plus forte où une plus large gamme de température a pu être explorée en prenant un système plus petit utilisant des conditions aux limites octogonales (voir la figure 7.6) afin de pouvoir mieux caractériser l'évolution de $\chi_4(t)$ à basse température.

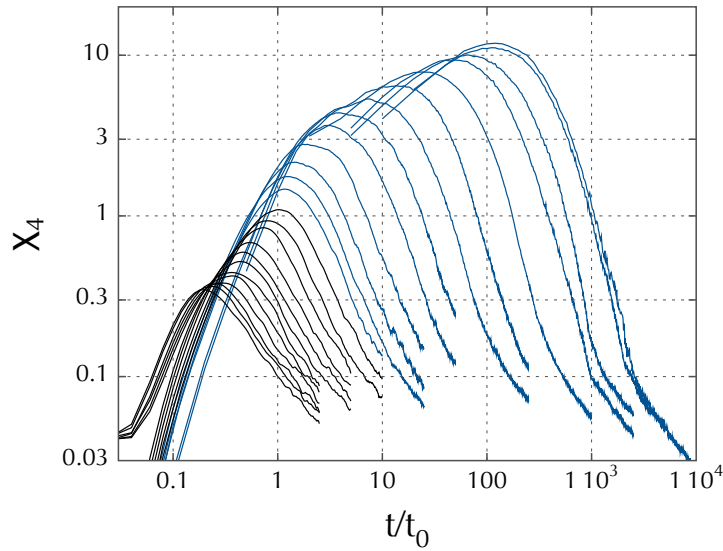


FIGURE 7.6 – Tracé log-log de la susceptibilité dynamique à quatre points χ_4 en fonction du temps pour des températures s'échelonnant entre $T/T^* = 3,93$ et $T/T^* = 0,35$ et pour une frustration $\kappa\sigma = 0,2$. Les courbes bleues correspondent à $T/T^* < 1$ et t_0 au temps caractéristique du potentiel de LENNARD-JONES (voir partie 3.2.1). On note un changement de régime dans la croissance de χ_4 pour les températures les plus basses, mais ne coïncidant pas avec T^* .

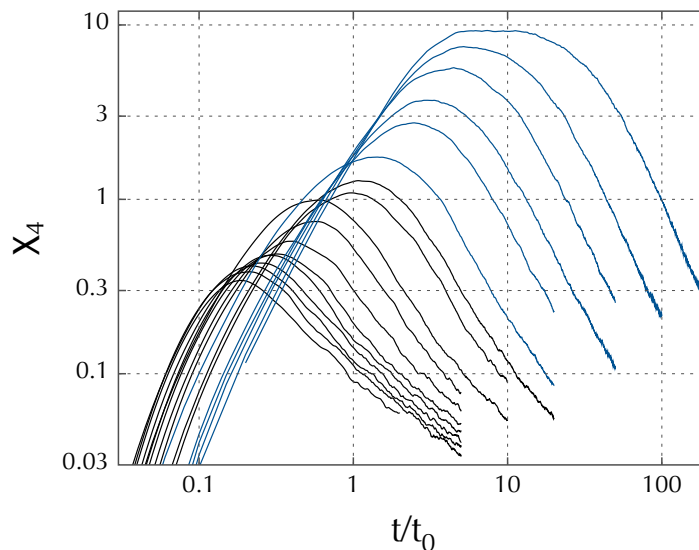


FIGURE 7.7 – Tracé log-log de la susceptibilité dynamique à quatre points χ_4 en fonction du temps pour des températures s'échelonnant entre $T/T^* = 4,35$ et $T/T^* = 0,45$ et pour une frustration $\kappa\sigma = 0,1$. Les courbes bleues correspondent à $T/T^* < 1$ et t_0 au temps caractéristique du potentiel de LENNARD-JONES (voir partie 3.2.1).

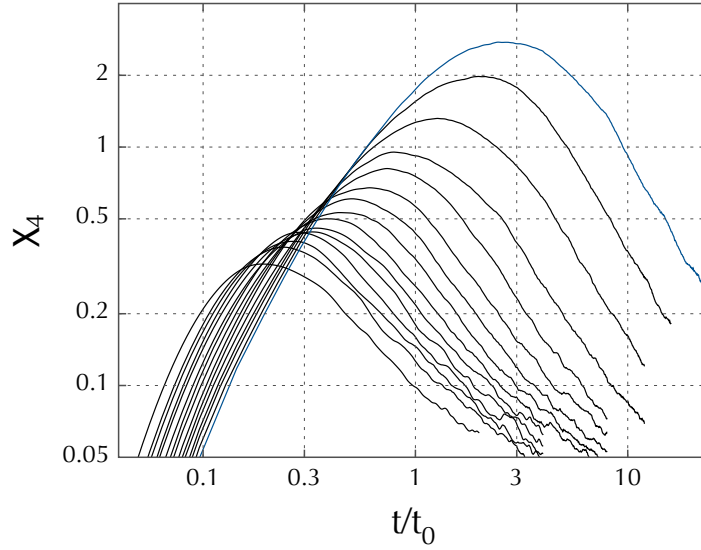


FIGURE 7.8 – Tracé log-log de la susceptibilité dynamique à quatre points χ_4 en fonction du temps pour des températures s'échelonnant entre $T/T^* = 4,01$ et $T/T^* = 0,98$ et pour une frustration $\kappa\sigma = 0,05$. La courbe bleue correspond à $T/T^* < 1$ et t_0 au temps caractéristique du potentiel de LENNARD-JONES (voir partie 3.2.1).

en $\left(\frac{T^*}{T}\right)^2$ est caractéristique d'une dynamique de type purement ARRHENIUS [11]. Cependant, dans notre cas, l'ensemble NVE est utilisé, avec $\chi_4^{NVE} \leq \chi_4^{NVE}$ et il n'y a pas d'explication simple au comportement observé. Cette dépendance en $\left(\frac{T^*}{T}\right)^2$ est bien vérifiée pour les deux frustrations les plus fortes^{‡6}.

La dépendance de l'amplitude maximale de $\chi_4(t)$ en fonction du temps de relaxation τ_α du système est également instructive et encore une fois très similaire à ce qui est observé dans les liquides surfondus [8, 11, 9, 10]. La figure 7.10 illustre cette dépendance pour trois frustrations différentes. Là encore, le liquide présente le même type de comportement pour toutes les frustrations jusqu'à des températures de l'ordre de T^* . C'est uniquement pour des températures plus basses, c'est-à-dire des temps de relaxations plus longs, que la frustration joue un rôle. Le premier régime semble être en loi de puissance, tandis que le second est plutôt logarithmique, ce qui est cohérent avec les résultats d'expériences et de simulations [11, 12]. Ce comportement est interprété comme le passage d'une dynamique de type « couplage de modes » à une dynamique de type « activée ».

^{‡6}Une étude numérique plus approfondie de la frustration la plus faible devrait permettre d'observer le retour au comportement en $\left(\frac{T^*}{T}\right)^2$.

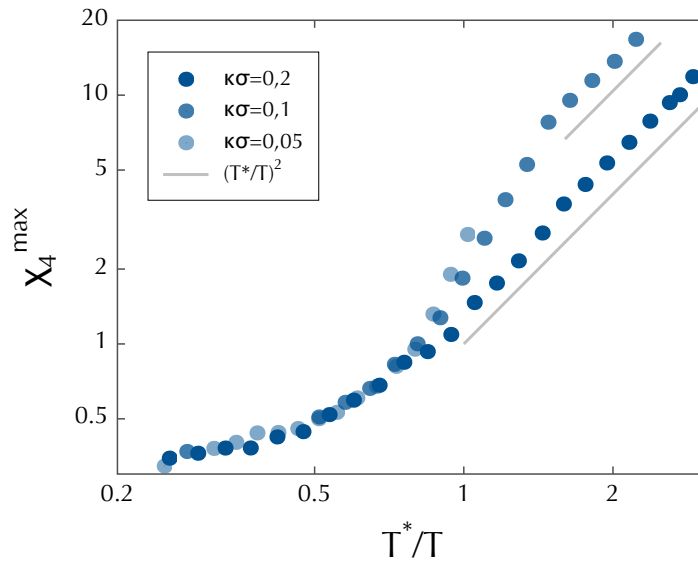


FIGURE 7.9 – Tracé log-log de l'amplitude maximale de la susceptibilité dynamique $\chi_4(t)$ en fonction de la température pour trois frustrations différentes. La ligne grise indique un comportement en $(\frac{T^*}{T})^2$.

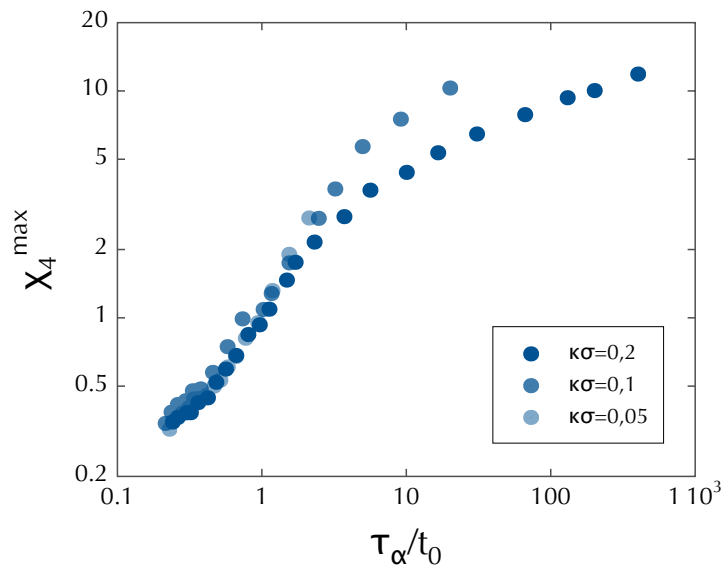


FIGURE 7.10 – Tracé log-log du lien entre l'amplitude maximale de $\chi_4(t)$ et le temps de relaxation τ_α pour trois frustrations différentes (t_0 correspond au temps caractéristique du potentiel de LENNARD-JONES). Le changement de comportement observé pour des temps de relaxation correspondants à une température égale à T^* est parfois interprété comme reflétant le passage d'une dynamique de type « couplage de modes » à une dynamique de type « activée ».

7.3 Lien entre statique et dynamique

7.3.1 Relation entre longueurs caractéristiques

La partie précédente montre l'existence et la croissance de deux longueurs caractéristiques, l'une statique et l'autre dynamique, lorsque la température diminue. Cependant, la longueur dynamique n'a été détectée qu'indirectement au travers de la quantité intégrée χ_4^{\max} (voir la section 5.2.2), ce qui empêche toute comparaison directe entre ces deux longueurs caractéristiques. Il est toutefois possible d'étudier le lien entre le maximum de la susceptibilité dynamique et la longueur statique et ainsi d'en déduire des informations qualitatives sur la relation entre les deux longueurs caractéristiques sous-jacentes.

Avant toute comparaison détaillée, on peut déjà remarquer, à partir des résultats présentés précédemment, que la longueur statique sature à basse température, tandis que le maximum de la susceptibilité dynamique, via χ_4^{\max} , continue à augmenter. Ainsi, ces deux grandeurs se décorrèlent aux températures les plus basses. Si l'on regarde plus précisément le comportement de χ_4^{\max} aux températures où ξ_6 sature, on remarque qu'une dépendance en $\left(\frac{T^*}{T}\right)^2$ s'établit en même temps que la saturation de ξ_6 . Ainsi, le changement de comportement de ξ_6 se traduit également dans la dynamique du système par un changement de comportement de χ_4^{\max} .

Avant cette phase de saturation, la dépendance entre χ_4^{\max} et ξ_6 est illustrée sur la figure 7.11. La dépendance peut être représentée par une exponentielle :

$$\chi_4^{\max} \sim e^{\alpha \frac{\xi_6}{\sigma}} \quad (7.1)$$

où α semble dépendre de la frustration, mais les données manquent pour déterminer plus précisément cette dépendance. Ce lien exponentiel entre χ_4^{\max} et ξ_6 est à vérifier plus sérieusement car il entre en contradiction avec l'interprétation habituelle du maximum de $\chi_4(t)$ en tant que « volume » de corrélation, qui aurait conduit à une relation du type $\chi_4^{\max} \sim \left(\frac{\xi_6}{\sigma}\right)^\alpha$ avec α un exposant à déterminer. Dans notre cas où la métrique est hyperbolique, nous avons essayé de déterminer si χ_4^{\max} variait comme un volume de corrélation fixé par ξ_6 à une certaine puissance, c'est-à-dire comme :

$$\chi_4^{\max} \sim \left(4\pi\kappa^{-2} \sinh^2\left(\frac{\kappa\xi_6}{2}\right)\right)^{\frac{\alpha}{2}}. \quad (7.2)$$

Une telle dépendance semble moins bien décrire les données issues des simulations que la dépendance exponentielle détaillée plus haut. De même, une dépendance en loi de puissance comme dans le cas Euclidien habituel décrit moins bien les données. Une étude plus poussée serait nécessaire pour confirmer cette dépendance exponentielle, mais elle n'a pu être entreprise dans cette thèse.

Afin de mieux saisir comment évolue le lien entre ces grandeurs dynamiques et statiques lorsque la température diminue, nous avons tracé en figure 7.12 χ_4^{\max} et $\exp(\alpha\xi_6)$ en fonction de la température pour trois frustrations différentes. On voit que les deux grandeurs évoluent conjointement jusqu'à une température plus basse que T^* en dessous de laquelle elles se décorrèlent, χ_4^{\max} continuant d'augmenter alors que ξ_6 sature à cause de la frustration. Nous reviendrons sur ce phénomène dans le chapitre 8.

L'interprétation la plus naturelle du découplage entre χ_4^{\max} et ξ_6 est celle d'un découplage entre longueur dynamique et longueur statique, la première continuant de

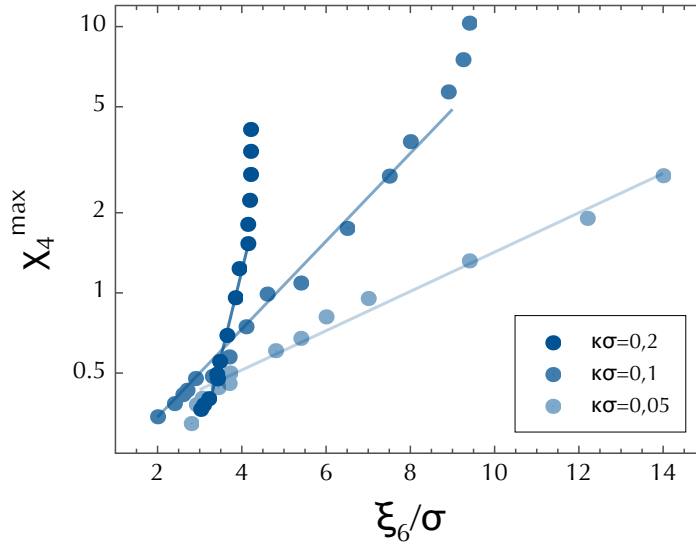


FIGURE 7.11 – Tracé log-lin de l'amplitude maximale de $\chi_4(t)$ en fonction de ξ_6/σ pour trois frustrations différentes. les courbes représentent le meilleur ajustement sur l'équation (7.1) avec $\alpha = 1,5; 0,38; 0,17$ pour $\kappa\sigma = 0,2; 0,1; 0,05$.

croître lorsque l'on refroidit le liquide tandis que la deuxième sature. Il faut toutefois se demander si le découplage n'est pas une conséquence des particularités de la métrique hyperbolique. Pour vérifier ce point, il serait bien sûr préférable d'avoir une détermination directe de la longueur dynamique, mais nous avons déjà souligné que cela était coûteux en temps de calcul. Nous avons par contre comparé le maximum de la susceptibilité dynamique χ_4^{max} et la susceptibilité statique associée aux fluctuations du paramètre d'ordre hexatique,

$$\chi_6 = N \left[\left\langle \left(\frac{1}{N} \sum_i |\psi_6^i| \right)^2 \right\rangle - \left\langle \frac{1}{N} \sum_i |\psi_6^i| \right\rangle^2 \right]. \quad (7.3)$$

Les résultats pour la plus forte frustration, $\kappa\sigma = 0,2$, sont montrés sur la figure 7.13. $\chi_6(T)$ semble saturer à basse température (bien que cela soit moins net que pour ξ_6) : sa dépendance en température est alors nettement moins forte que celle de χ_4^{max} . Cette comparaison semble bien confirmer que le découplage n'est pas un artefact de la métrique hyperbolique.

7.3.2 Relation entre longueur statique et ralentissement de la relaxation

Nous avons vu dans la section 6.2 que la relaxation à basse température apparaît dominée par le mouvement des (rares) défauts topologiques, disinclinaisons et dislocations. Ce mouvement est très certainement activé et nous avons évalué l'énergie d'activation correspondante. En première approximation, cette énergie est constante et la relaxation

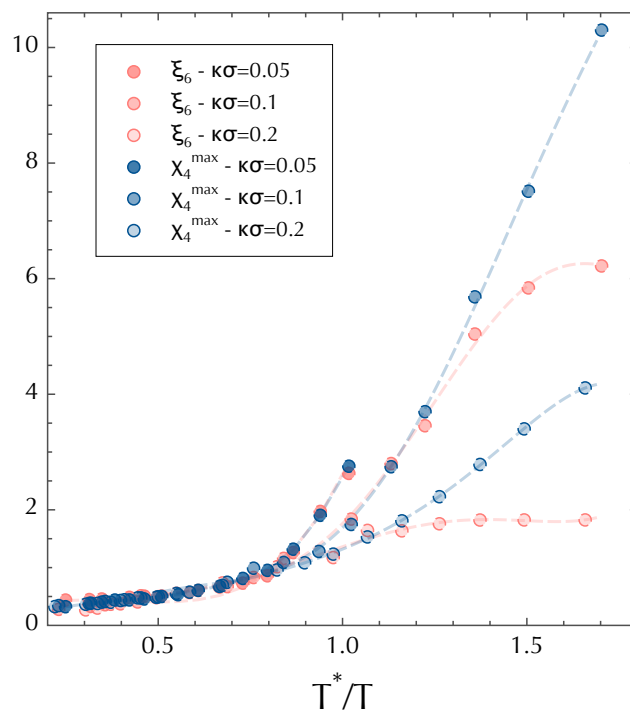


FIGURE 7.12 – Comparaison de la dépendance en température de χ_4^{\max} et de $\exp(\alpha\xi_6)$ où le coefficient α est déterminé à l'aide de la figure 7.11. Trois frustrations différentes sont représentées et pour les deux plus fortes, on remarque le découplage total entre χ_4^{\max} et $\exp(\alpha\xi_6)$ aux plus basses températures, tandis que ces deux grandeurs évoluent conjointement aux températures plus élevées.

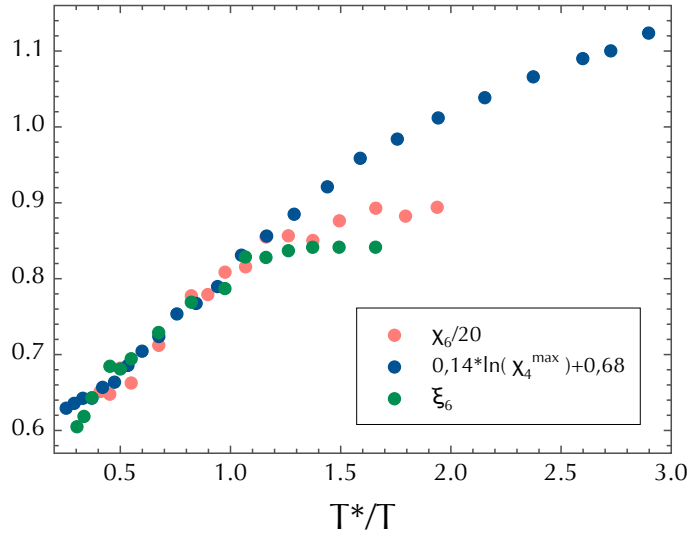


FIGURE 7.13 – Comparaison entre le maximum de la susceptibilité dynamique χ_4^{max} et la susceptibilité statique χ_6 associée au paramètre d'ordre hexatique. On peut noter qu'au delà de $T^*/T \simeq 1,2$, χ_4^{max} continue de croître tandis que χ_6 semble plutôt saturer, parallèlement à la saturation de ξ_6 . La frustration est ici égale à $\kappa\sigma = 0,2$.

semble donc revenir à un comportement de type ARRHENIUS. Une estimation basée sur l'énergie des disinclinaisons 7 en excès conduit à une barrière d'activation variant comme $\ln(1/(\kappa\sigma))$ avec la frustration alors qu'un raisonnement plus sophistiqué reposant sur le mouvement des dislocations attachées aux disinclinaisons 7 en excès conduit à une énergie d'activation d'ordre $1/(\kappa\sigma)$. Dans ce cas, le mouvement élémentaire des dislocations se fait par diffusion et on peut estimer dimensionnellement le préfacteur, qui sera alors du type $\frac{1}{\kappa^2 D_d}$ avec D_d le coefficient de diffusion transversale des dislocations. On obtient alors :

$$\tau_\alpha \sim \frac{1}{(\kappa\sigma)^2 D_d} e^{\frac{(\kappa\sigma)^{-1}}{T}}. \quad (7.4)$$

Cependant, aucune des deux estimations ci-dessus ne permet de décrire en détail les données issues de nos simulations numériques. De manière empirique, nous avons trouvé que la dépendance du temps de relaxation en fonction de la frustration aux plus basses températures est plutôt du type :

$$\tau_\alpha \sim \frac{1}{(\kappa\sigma)^2 D} e^{\frac{(\kappa\sigma)^{-\frac{1}{2}}}{T}}, \quad (7.5)$$

c'est-à-dire que l'énergie d'activation réelle à basse température aurait une dépendance envers la frustration intermédiaire entre les deux estimations précédentes en $\ln(1/(\kappa\sigma))$ et $1/(\kappa\sigma)$. Le préfacteur semble quant à lui robuste et plutôt en faveur d'un processus de diffusion des dislocations.

La figure 7.14 montre la dépendance exprimée en (7.5) du temps de relaxation pour différentes frustrations. On remarque d'ailleurs que l'étendue en température de l'accord

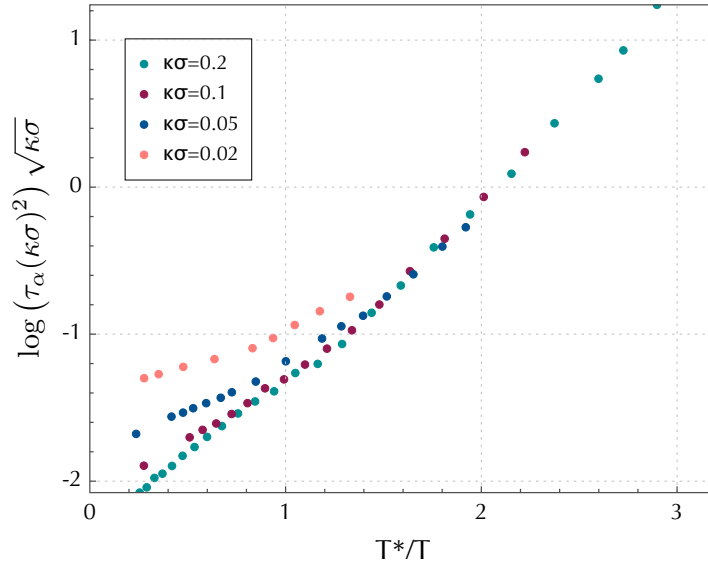


FIGURE 7.14 – Diagramme d'ARRHENIUS du temps de relaxation τ_α normalisé de manière à le rendre indépendant de la frustration à très basse température. On remarque que plus la frustration est faible, plus la température à laquelle le système semble redevenir de type ARRHENIUS est faible.

entre l'équation (7.5) et les données issues des simulations dépend de la frustration. En effet, plus celle-ci est faible plus la température à partir de laquelle le régime semble redevenir de type ARRHENIUS devient faible. On peut également noter qu'à basse température, en plus d'avoir une pente identique, ce qui confirme la dépendance en $1/\sqrt{\kappa\sigma}$ de l'énergie d'activation, toutes les courbes sont confondues, ce qui confirme également la dépendance du préfacteur avec la frustration. Les données sont cependant insuffisantes pour garantir totalement la validité de ces comportements.

Ce lien phénoménologique entre la frustration et le temps de relaxation τ_α est valable à basse température lorsque le système semble revenir à une dépendance de type ARRHENIUS, qui correspond au niveau de la structure à une saturation de la longueur de corrélation ξ_6 , caractéristique de l'extension de l'ordre local, à une distance de l'ordre de la longueur intrinsèque de frustration κ^{-1} . Il est naturel de supposer que les processus de relaxation ne changent pas significativement avec la température, au moins dans tout le régime « surfondu » en dessous de T^* . En partant de cette hypothèse, on peut alors envisager d'étendre la formule (7.5) en remplaçant la longueur de frustration κ^{-1} par la longueur caractéristique statique ξ_6 :

$$\tau_\alpha \sim \frac{\xi_6^2}{\sigma^2 D} e^{\frac{\sqrt{\xi_6}}{T}}. \quad (7.6)$$

Cette expression se ramène à (7.5) dans le régime basse température où ξ_6 sature à une valeur proche de κ^{-1} . La figure 7.15 montre que l'expression (7.6) est bien vérifiée à toutes les températures et toutes les frustrations étudiées. Ceci vient d'ailleurs renforcer l'expression du lien entre fragilité et frustration, $m \sim 1/\sqrt{\kappa\sigma}$ (voir la section 6.2.1).

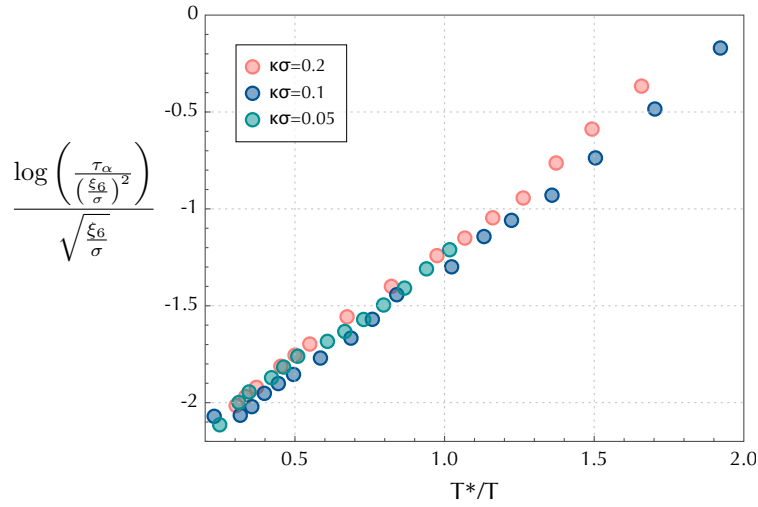


FIGURE 7.15 – Diagramme d'ARRHENIUS du temps de relaxation τ_α normalisé suivant l'expression (7.6). On remarque l'excellent accord entre ces données et l'expression (7.6) et ceci pour toutes les températures.

Le lien entre τ_α et ξ_6 nécessite d'être mieux compris théoriquement. C'est d'ailleurs une des questions importantes qui reste actuellement en suspens dans l'étude de ce système. Cependant, il s'agit ici du premier liquide modèle dans lequel on peut mettre clairement en évidence qu'une longueur de corrélation statique croît lorsque la température diminue et que cette croissance induit un ralentissement de la dynamique du système et qu'un lien quantitatif entre le temps de relaxation et la longueur statique est obtenu

La longueur statique ξ_6 associée à l'extension de l'ordre local et sa croissance semblent donc être liées au ralentissement de la relaxation ainsi qu'à la fragilité du système. La longueur dynamique que reflète indirectement le maximum de la susceptibilité à quatre points χ_4 semble également évoluer conjointement avec ξ_6 , mais seulement jusqu'à une certaine température en dessous de laquelle apparaît un net découplage entre χ_4^{max} et ξ_6 . Celui-ci est associé à un régime où l'extension de l'ordre local dans le liquide sature et, de manière concomitante, la dépendance en température du temps de relaxation semble revenir à une forme ARRHENIUS. Ainsi, l'origine du découplage entre longueur statique et longueur (ou au moins susceptibilité) dynamique semble ici due à la frustration imposée par la courbure qui limite l'extension des corrélations statiques en dessous d'une certaine température.

Chapitre 8

Un scénario pour le ralentissement vitreux dans le plan hyperbolique

D'après les résultats du chapitre précédent, l'augmentation du temps de relaxation τ_α est directement reliée à la longueur de corrélation statique ξ_6 . Différents régimes apparaissent dans l'évolution de ξ_6 avec la température que l'on peut mettre en relation avec le comportement du temps de relaxation et de la susceptibilité dynamique associée au caractère hétérogène de la dynamique, χ_4 .

Cette mise en évidence de différents régimes dans l'évolution de la dynamique et de la structure permet de suggérer un « scénario » général sur la manière dont se déroule le ralentissement visqueux dans le système étudié. L'influence de la frustration sur les différentes observables peut être incluse, de manière qualitative, dans ce scénario.

La figure 8.1 dresse un récapitulatif de ce scénario qui repose sur l'existence de trois régimes :

Régime liquide « Euclidien » : Dans la phase liquide ordinaire, c'est-à-dire pour des températures supérieures à $T^{*†1}$, la longueur de corrélation statique ξ_6 grandit depuis une échelle de l'ordre de deux diamètres de particules jusqu'à une fraction (proche de un) de la longueur intrinsèque de frustration κ^{-1} . Dans cette phase de croissance, ξ_6 semble varier comme $1/T^2$ mais ce comportement reste à confirmer. A noter que dans le cas Euclidien sans frustration, ξ_6 diverge à $T = T^*$; dans le scénario KTHNY, cette divergence est très forte, avec $\xi_6 \sim \exp\left(\frac{b}{(T-T^*)^\nu}\right)$ [91]. La frustration vient gommer cette divergence en évitant la transition de cristallisation, mais tout en autorisant la croissance de ξ_6 dans la phase liquide « prolongée ». De même, au niveau de la dynamique tout se passe comme dans le cas Euclidien, sauf qu'à l'approche de T^* il n'y a plus de divergence du temps de relaxation. Il serait d'ailleurs intéressant de calculer $\chi_4(t)$ dans la phase liquide Euclidienne ($T > T^*$), ce que nous n'avons pas eu le temps de faire dans cette thèse, pour voir si elle coïncide bien avec ce que nous avons trouvé dans le cas frustré. Finalement, dans cette phase liquide, χ_4^{max} semble se comporter en loi de puissance, ce qui pourrait correspondre à un régime de type « couplage de

^{†1}Si l'on regarde plus précisément la température à laquelle se termine ce régime, on remarque que cela se produit pour des températures légèrement supérieures à T^* , mais cela reste à quantifier; de manière générale, les passages d'un régime à l'autre sont continus et relativement mal définis.

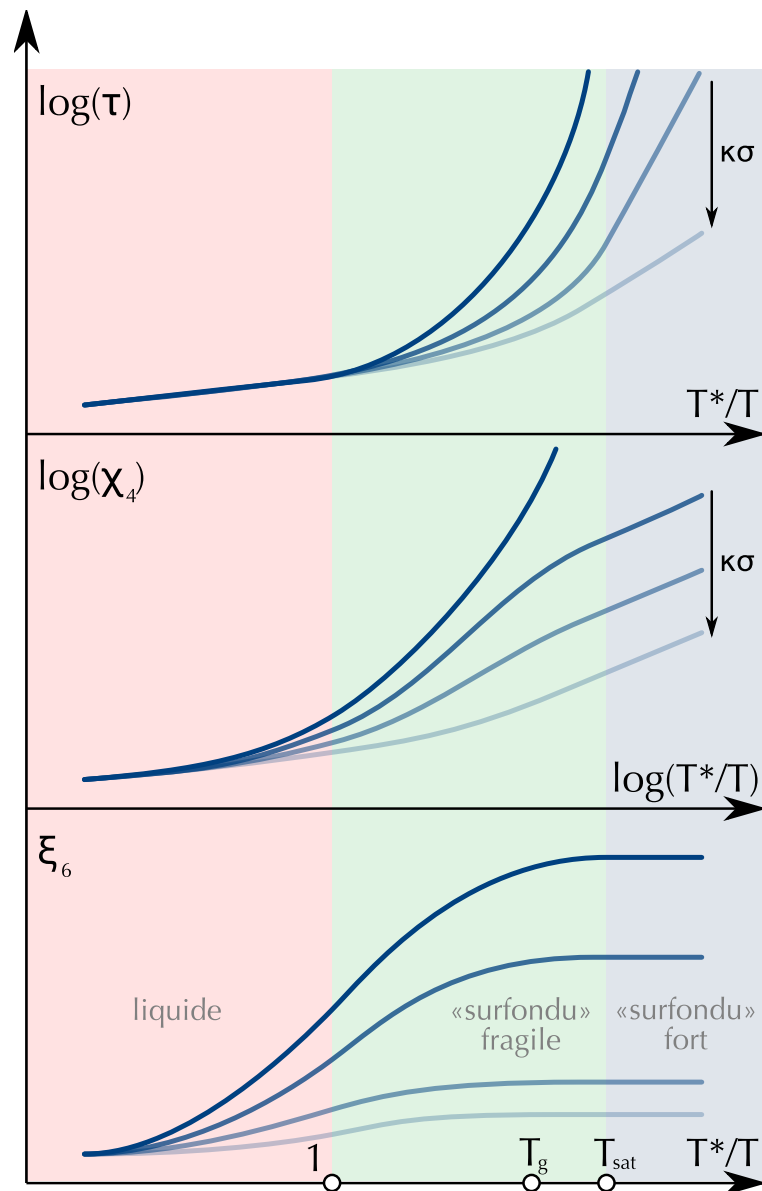


FIGURE 8.1 – Représentation schématique de l'évolution avec la température et la frustration des principales grandeurs statiques et dynamiques du système étudié (les frustrations les plus faibles correspondent aux courbes les plus sombres). On peut distinguer trois régimes différents : le premier correspond à la phase liquide de haute température et s'étend jusqu'à des températures de l'ordre de T^* (probablement légèrement au dessus) ; le deuxième se situe dans le régime « surfondu » ($T < T^*$) où la dynamique est caractéristique d'un système fragile ; le dernier régime prend le relais en dessous d'une température T_{sat} dépendant de la frustration et correspond à une saturation de l'extension de l'ordre local mesuré par ξ_6 . A noter que la frustration ne joue un rôle que dans les deux régimes « surfondu » ; pour le liquide au dessus de T^* , tout se passe comme si le système n'était pas frustré et la physique est donc identique à celle du système analogue plongé dans le plan Euclidien. On peut également noter que dans les liquides surfondués réels, T_g/T^* possède une valeur qui tendrait à placer dans le régime intermédiaire fragile où la longueur statique n'a pas encore saturé.

modes » [132, 9, 10]. Un *crossover* vers un autre régime prend alors le relais aux plus basses températures.

Régime dominé par la transition évitée à T^* : Une fois le système entré dans le régime « surfondu » ($T \lesssim T^*$), la longueur de corrélation ξ_6 continue de croître lorsque T diminue, et ce d'autant plus que la frustration est faible. Au niveau de la dynamique, le temps de relaxation se comporte de manière super-ARRHENIUS, tandis que χ_4^{max} continue à croître plus vite que $1/T^2$. Tout ceci permet donc d'affirmer que dans ce régime le système est fragile. Plus la frustration (c'est-à-dire la courbure de l'espace) est faible, plus la fragilité est grande. La dynamique est ici clairement activée. L'ampleur de ce régime pour ce qui concerne par exemple la croissance du temps de relaxation varie également avec la frustration : plus la frustration est faible, plus grande est l'augmentation de τ_α (voir la figure 8.1). Lorsque la température diminue encore, ξ_6 commence en effet à saturer à une valeur de l'ordre du rayon de courbure κ^{-1} , ce qui se traduit par l'inflexion de la croissance de χ_4^{max} et, bien que cela soit difficile à confirmer numériquement, par un retour à une dépendance de type ARRHENIUS du temps de relaxation τ_α . Ceci annonce l'entrée dans le dernier régime de basse température.

Régime dominé par les défauts topologiques en excès : Le dernier régime, détaillé dans le chapitre précédent, concerne les températures les plus basses et correspond à la saturation de la longueur de corrélation statique ξ_6 à une distance de l'ordre de la longueur intrinsèque de frustration κ^{-1} . Dans ce cas, χ_4^{max} varie comme $(T^*/T)^2$ et la dépendance en température du temps de relaxation semble être compatible avec une forme essentiellement ARRHENIUS ; l'énergie d'activation correspondante varie alors inversement avec $\kappa\sigma$ (empiriquement, on trouve un résultat proportionnel à $1/\sqrt{\kappa\sigma}$). L'étendue de ce régime vers les plus basses températures reste à vérifier par des simulations plus adaptées à ce régime via, notamment, l'utilisation d'algorithmes spécifiques de type MONTE-CARLO [108]. Ces derniers peuvent en effet être plus adaptés pour détecter l'éventuelle présence d'une transition de phase à basse température. La structure à basse température est probablement du type de celle détaillée dans la partie 6.3, c'est-à-dire en domaines hexatiques séparés d'îlots de défauts topologiques. Cependant, la densité de ces îlots de défauts leur autorise en principe à s'organiser sur les noeuds d'un pavage hyperbolique $\{3,7\}$ à basse température, alors qu'ils semblent répartis de manière plus aléatoire dans le régime de température étudié dans nos simulations. Il est possible que ces îlots de défauts s'organisent à basse température pour former des « cristaux de défauts » analogues aux phases de FRANK-KASPER dans les verres métalliques, mais on ne sait pas si cette organisation aurait lieu via une transition à température finie (probablement de premier ordre) où si elle n'aurait lieu qu'à température nulle.

Dans le scénario présenté ici, la frustration se manifeste principalement au travers de la longueur statique ξ_6 en contrôlant sa croissance et lui imposant une borne supérieure de l'ordre de la longueur intrinsèque de frustration κ^{-1} . Ainsi, aux températures les plus basses, l'extension de l'ordre local est bornée et ξ_6 sature vers la longueur de frustration. La frustration influe alors sur la dynamique du système car plus ξ_6 croît rapidement, plus la relaxation dévie du comportement ARRHENIUS (voir l'équation

(7.6)). Moins le système est frustré, plus l'ordre local s'étend rapidement, ce qui induit alors une dynamique de plus en plus super-ARRHENIUS. C'est le processus qui opère dans le régime dominé par la transition évitée à T^* .

La frustration possède également un autre rôle dans ce scénario car l'extension relative des trois régimes dépend de la frustration. La température T_{sat} correspondant au *crossover* séparant les deux régimes de plus basse température semble varier peu en fonction de la valeur de la frustration, mais l'amplitude de la variation de τ_α augmente fortement quand la frustration diminue.

Le régime liquide de type « Euclidien » est indépendant de la frustration, aussi bien au niveau des observables que de son étendue en température qui est bornée par T^* , tandis le régime dominé par la transition évitée dépend fortement de la frustration. Pour le régime dominé par les défauts topologiques induits par la frustration, cette dernière fixe l'extension maximale de l'ordre local et d'après les résultats des simulations fixe alors aussi l'énergie d'activation des processus de relaxation du système (comme exposé plus haut).

Ce scénario permet de différencier deux cas de figures en fonction de la valeur de la température de la transition vitreuse empiriquement observée T_g (pour un temps de relaxation fixé). Pour les plus faibles frustrations correspondant aux plus grandes fragilités, on a $T_g > T_{\text{sat}}$; ceci entraîne que le régime dominé par les défauts topologiques induits par la frustration et où $\xi_6 \sim \kappa^{-1}$ ne peut pas être atteint expérimentalement. Ceci introduit alors une frustration limite $\kappa_*\sigma$ au delà de laquelle le régime dominé par les défauts topologiques est observable : d'après l'équation (7.6) on a

$$\frac{1}{\sqrt{\kappa_*\sigma} T_g(\kappa_*\sigma)} - 2 \ln(\kappa_*\sigma) \simeq \ln(\tau_\alpha(T_g(\kappa_*\sigma))). \quad (8.1)$$

Ainsi, pour une frustration inférieure à $\kappa_*\sigma$, le système relaxe de manière super-ARRHENIUS jusqu'à T_g car $T_g > T_{\text{sat}}$ et les longueurs caractéristiques statique (ξ_6) et dynamique (liée à $\max(\chi_4)$) semblent croître de concert. A l'inverse, pour une frustration supérieure à $\kappa_*\sigma$, on a $T_g < T_{\text{sat}}$, ce qui entraîne un découplage entre ξ_6 et $\max(\chi_4)$ pour $T_g < T < T_{\text{sat}}$ associé à un retour probable vers une relaxation de type ARRHENIUS. Dans ce cas, à T_g la longueur statique est telle que $\xi_6 \simeq \kappa^{-1}$.

Afin de faire un parallèle entre ce scénario et les liquides vitrifiables réels, il est utile de rappeler que pour les liquides moléculaires surfondus, les valeurs de T_g/T^* sont de l'ordre de 1,5 et telles que le système semble toujours se trouver dans le régime fragile. Aucun liquide surfondu ou polymère ne semble en effet revenir à un comportement de type ARRHENIUS aux températures proches de T_g [148]. Ainsi, si le scénario ci-dessus s'appliquait en tout ou partie aux liquides et polymères, la saturation de la longueur statique n'y serait pas visible et le régime de basse température dominé par des défauts topologiques en excès ne serait jamais atteint, car apparemment $T_g > T_{\text{sat}}$ dans ces systèmes. Dans ce cas, les liquides et polymères au dessus de T_g seraient toujours dans le régime où longueur statique et longueur dynamique croissent ensemble. Par ailleurs, on peut noter que la fragilité la plus grande obtenue dans nos simulations est comparable à celle observée dans certains liquides moléculaires (elle est légèrement inférieure à celle du glycérol). Etant donné que l'unique limite pour l'observation de grandes fragilités dans le système étudié ici est liée au temps de calcul qui augmente lorsque l'on diminue la frustration du système, l'utilisation de moyens de calculs plus

performants permettrait dans le futur d'atteindre des fragilités comparables à celles de liquides moléculaires plus fragiles.

On peut également noter que dans le liquide sur le plan hyperbolique étudié dans cette thèse, les longueurs caractéristiques sont grandes devant celles des liquides réels tridimensionnels à fragilité équivalente. La longueur ξ_6 peut en effet croître jusqu'à plusieurs dizaines de diamètres moléculaires dans le système étudié, alors que la fragilité sera relativement modeste. On peut alors se demander si cela est spécifique au caractère bidimensionnel du système étudié (entraînant par exemple le caractère ponctuel des défauts topologiques, qui seraient des lignes à trois dimensions et donc plus facilement sujets aux contraintes topologiques et cinétiques) ou si cela relève d'autres caractéristiques du modèle ?

Quatrième partie

Conclusion

Afin d'étudier le rôle de la frustration géométrique dans la transition vitreuse, nous avons introduit un nouveau modèle de liquide vitrifiable, le liquide de LENNARD-JONES dans le plan hyperbolique. Son intérêt réside dans son caractère microscopique, permettant une étude conjointe de la dynamique et de la structure et dans le fait que la frustration est clairement identifiée et contrôlée. Le caractère bidimensionnel du modèle apporte des avantages, aussi bien au niveau de l'implémentation des simulations numériques que de la description théorique en termes de défauts topologiques ouvrant la possibilité d'un éventuel traitement analytique (ultérieur) utilisant une description en terme de théorie continue de l'élasticité. L'introduction de frustration dans ce modèle de liquide s'effectue via la courbure de l'espace que nous avons choisie hyperbolique afin de pouvoir travailler sur des systèmes infinis (au moins formellement) et pouvoir introduire une limite thermodynamique (à l'aide de conditions aux limites périodiques appropriées).

L'étude de la dynamique et de la structure du système en fonction des différents paramètres de contrôle s'est effectuée à l'aide de simulations numériques de Dynamique Moléculaire. Cette méthode, classique dans le cadre d'un espace Euclidien, a dû être adaptée aux spécificités du plan hyperbolique, que ce soit au niveau de l'algorithme ou de l'implémentation des conditions aux limites périodiques. Les différentes observables usuelles dans l'étude des systèmes vitreux, comme la fonction de diffusion intermédiaire incohérente, ont également nécessité une généralisation.

Les simulations numériques ont mis en évidence le fait qu'en présence d'une courbure même faible le liquide évite la cristallisation présente dans le cas Euclidien et forme un verre aux températures les plus basses. Au niveau de la structure du système, la fonction de distribution de paires change peu sur toute la gamme de température étudiée et ce quelque soit la frustration. Par contre, l'organisation des défauts évolue notablement pour passer d'un régime homogène et désordonné à haute température ($T > T^*$) à un régime structuré à basse température où des îlots de défauts apparaissent autour des disinclinaisons irréductibles induites par la frustration (la structure interne de ces îlots correspond raisonnablement bien à ce qui est prédit par une approche élastique à température nulle). Ceci reflète la subtilité du changement de structure observé qui, tout comme dans les liquides surfondus réels, n'a pas de signature apparente dans les corrélations de paires détectées avec les techniques actuelles. Au niveau de la dynamique, la relaxation est étirée dans le temps pour des températures inférieures à T^* où un découplage entre viscosité et diffusion est également visible. Ces observations sont en adéquation avec la phénoménologie des liquides surfondus. La fragilité du liquide, qui quantifie la déviation par rapport à une dépendance en température de type ARRHENIUS, dépend de la frustration, c'est-à-dire de la courbure de l'espace : plus la frustration est faible, plus le système est fragile. Enfin, des hétérogénéités dynamiques ont pu être identifiées et reliées à la structure. Celles-ci apparaissent pour $T < T^*$ et, à basse température, les régions mobiles correspondent aux îlots de défauts topologiques. Une caractérisation plus précise à la fois de la dynamique et de la structure a été possible via l'étude de fonctions de corrélations adaptées.

L'étude de ce modèle a ainsi permis d'apporter un nouvel éclairage sur les problèmes ouverts de la transition vitreuse présentés à la fin de la première partie :

- la frustration est confirmée comme mécanisme pouvant contrôler le ralentissement visqueux et plus précisément la fragilité. Ce modèle permet ainsi de faire varier la

fragilité et ceci de manière contrôlée en changeant la courbure de l'espace. Bien que cela ne soit pas accessible dans les simulations numériques, le modèle peut approcher continûment la limite de fragilité extrême en prenant la limite d'une courbure tendant vers zéro. Ceci ouvre la voie à une meilleure compréhension des phénomènes collectifs à l'origine de la fragilité et donc de la transition vitreuse.

- Une longueur de corrélation statique associée à l'extension de l'ordre local (ici hexagonal) a été identifiée dans le système et sa croissance semble directement liée au ralentissement visqueux, voire même contrôle celui-ci. Un lien quantitatif (empirique) entre l'extension de cette longueur et le temps de relaxation du système a pu en effet être établi à partir des résultats des simulations numériques (voir l'équation (7.6)). Dans le présent modèle de liquide vitrifiable, cela permet de conclure que les descriptions théoriques de la transition vitreuse considérant ce phénomène comme purement dynamique sont, pour le moins, incomplètes.
- La croissance d'une longueur caractéristique liée aux hétérogénéités dynamiques a également été mise en évidence, même si cela a été obtenu de manière indirecte via la susceptibilité dynamique à quatre points. Nous avons montré que le maximum de la susceptibilité dynamique croît avec son homologue statique pour les températures où la longueur statique n'a pas encore saturé vers la longueur intrinsèque de frustration (le rayon de courbure de l'espace). Au plus basses températures, un découplage entre susceptibilité dynamique et grandeur statique apparaît, ce qui suggère que la longueur dynamique mesurée via la susceptibilité dynamique χ_4 ne contrôle pas le ralentissement visqueux qui semble plus directement refléter la croissance de la longueur statique. Aux températures supérieures au découplage, ralentissement des relaxations, extension de l'ordre local et croissance des hétérogénéités vont de pair. Lorsque le découplage se produit et que la longueur statique sature, le système semble caractérisé par un comportement de type *ARRHENIUS*, caractéristique des liquides forts, mais les corrélations spatiales dans la dynamique continuent de croître.

Une des motivations de l'introduction du liquide modèle sur le plan hyperbolique était la possibilité de pouvoir y appliquer et tester différentes approches théoriques de la transition vitreuse afin de pouvoir éventuellement dégager des liens entre les différentes théories. C'est pourquoi nous évoquerons quelques pistes qui peuvent être suivies pour pouvoir confronter sur le système étudié les différentes approches théoriques de la transition vitreuse.

Tout d'abord, une meilleure compréhension du régime de basse température permettrait peut-être d'avancer dans la compréhension de l'origine de la coopérativité dans la transition vitreuse et du rôle possible des défauts topologiques. Une possibilité serait l'émergence de contraintes cinétiques; pour cela, il serait nécessaire de caractériser plus précisément la dynamique des défauts topologiques au sein du système. Une approche basée sur une théorie des champs de l'élasticité [86, 87] et utilisant des transformations de dualité entre variable d'ordre locale et densité de défauts pourrait permettre de déterminer non seulement la statique mais également la dynamique des défauts topologiques et de vérifier si des contraintes apparaissent sur celle-ci à basse température. Des travaux sont entrepris dans cette direction en collaboration avec Z. NUSSINOV (Washington University, Saint-Louis, USA). On peut noter que même si

de telles contraintes existaient dans le plan hyperbolique, elles seraient probablement plus faibles qu'à trois dimensions où les défauts sont des structures linéaires : dans ce dernier cas, les contraintes cinétiques peuvent émerger de contraintes topologiques, les lignes de défauts ne pouvant se franchir mutuellement lorsqu'elles se croisent comme dans un milieu icosaédrique frustré [56, 57].

Il est également possible, à cause des spécificités de la métrique hyperbolique à grande distance, d'envisager qu'une transition dynamique de type « couplage de modes » vers une phase bloquée de défauts apparaisse. Pour cela, nous avons commencé à étudier des modèles à contraintes cinétiques simples sur le plan hyperbolique (voir l'annexe E) pour déterminer s'ils présentaient une telle transition ou non. Les premiers résultats montrent qu'en effet pour une classe de modèles à contraintes cinétiques sur réseaux hyperboliques, une transition vers une phase bloquée apparaît.

L'existence d'une telle transition sur le plan hyperbolique semble en contradiction avec les résultats de simulations de Dynamique Moléculaire présentés ici. Cependant, il existe une différence d'échelle majeure entre les systèmes à faible courbure étudiés en simulation et les réseaux hyperboliques considérés dans l'annexe E. Pour les premiers, on s'intéresse à la physique sur des distances inférieures ou de l'ordre du rayon de courbure κ^{-1} , alors que ce sont les échelles plus grandes que κ^{-1} qui interviennent pour les derniers. Dans ce dernier cas, la métrique hyperbolique confère un caractère « champ moyen » au comportement du système [149, 150, 151]. Il reste bien sûr la possibilité que ce type d'effet soit observable dans la dynamique des défauts topologiques à faible courbure et à très basse température, si toutefois les temps de relaxation restent encore observables.

Afin d'étudier les liens éventuels entre la théorie RFOT et les théories basées sur la frustration, des méthodes faisant à la fois appel à la méthode des répliques et aux équations intégrales, avec par exemple l'approximation dite HNC (voir annexe D), pourraient permettre de vérifier si, au moins dans le cadre du champ moyen, une transition dynamique couplée à l'apparition d'un nombre exponentiel d'états métastables dans l'énergie libre (du type de ce que l'on trouve pour certains modèles de verres de spins) pourrait avoir lieu dans le liquide sur le plan hyperbolique. Cependant, cette étude n'est encore qu'à l'état de projet. D'un point de vue numérique, il serait également intéressant d'étudier les corrélations statiques de type « *point-to-set* » récemment introduites [41, 45, 46] afin de comparer la longueur associée à la longueur statique étudiée ici pour caractériser l'extension de l'ordre hexagonal local.

Enfin, la limite de frustration extrêmement faible étant en principe atteignable continûment dans notre modèle, cela implique qu'il est possible d'atteindre des longueurs de corrélations très grandes devant l'échelle moléculaire et que l'on peut travailler avec des méthodes s'affranchissant du détail microscopique du système. Ceci ouvre la voie au développement d'une théorie rigoureuse de *scaling* (lois d'échelles) autour du point critique évité à T^* afin de décrire le rôle de la frustration dans le ralentissement visqueux. Des techniques telles que le groupe de renormalisation perturbatif ou fonctionnel [152] pourraient dans ce cas peut-être permettre de construire une description de la transition vitreuse basée sur la frustration qui soit théorique et pas uniquement phénoménologique.

Ainsi, d'un point de vue théorique, différentes voies restent à explorer : la dynamique des défauts topologiques et les possibles contraintes cinétiques associées, l'apparition éventuelle d'une complexité (ou entropie de configuration) non nulle à température finie

(au moins en champ moyen) et finalement le rôle du point critique évité à T^* . D'un point de vue numérique, il serait utile de mieux caractériser la longueur dynamique en trouvant un moyen de détermination direct et d'étudier le lien entre la longueur statique ξ_6 reflétant l'extension de l'ordre local et la longueur *point-to-set* associée au ralentissement de la relaxation [16].

Notons enfin qu'il pourrait être également intéressant d'étudier d'un point de vue expérimental la dynamique de systèmes monodisperses plongés dans un espace courbe. Il a été vérifié expérimentalement que de tels systèmes ne cristallisaient pas, par exemple pour des colloïdes à la surface d'une gouttelette sphérique [135]. La dynamique de tels systèmes n'a été quant à elle que très partiellement étudiée [136]. Afin de suivre la dépendance en température (ou plutôt en densité pour des systèmes colloïdaux), on pourrait envisager d'utiliser conjointement les techniques expérimentales de microscopie confocale avec des résolutions spatiale et temporelle élevées [138] sur un système courbe (gouttelette sphérique) [135] avec des colloïdes hydrophiles dont la taille dépend de la température afin de pouvoir ajuster la densité [98]. Des problèmes de physico-chimie nécessitent probablement d'être surmontés, mais l'expérience ne semble pas à priori irréaliste.

Une seconde manière d'étudier expérimentalement la dynamique de systèmes dans un espace courbe pourrait être les systèmes granulaires. Il semble possible de piéger un ensemble de particules sphériques de taille millimétrique entre deux sphères de Plexiglas (reliées à leurs pôles). L'ensemble sphérique et transparent serait recouvert de repères visuels permettant de repérer l'orientation de la sphère. Cette sphère pourrait alors être placée dans un cylindre transparent de diamètre très légèrement supérieur (afin d'induire une rotation de celle-ci par frottement lors de rares contacts) au fond duquel serait placé un piston vibrant dont l'amplitude et la fréquence seraient tels que la sphère rebondisse et soit en chute libre entre les rebonds et les contacts avec le tube cylindrique. De cette manière, l'excitation du système serait isotrope et la visualisation pourrait s'effectuer à l'altitude maximale via un système de plusieurs caméras permettant de capturer l'ensemble de la surface de la sphère.

De telles expériences pourraient également permettre d'étudier l'influence de la frustration sur la dynamique en faisant varier le rapport des rayons et ainsi atteindre des fragilités plus grandes que ce qui a été obtenu dans cette thèse. Ces réalisations expérimentales de systèmes vitreux monodisperses et bidimensionnels dans un espace courbe seraient alors tout à fait pertinentes pour la compréhension de la transition vitreuse.

Cinquième partie

Annexes

Annexe A

Géométrie hyperbolique

Le plan hyperbolique H^2 , aussi appelé pseudo-sphère ou plan de BOLYAI-LOBACHEVSKY, est une surface de RIEMANN de courbure négative constante [113, 115]. Contrairement à la sphère S^2 qui est finie et dont la courbure est positive et constante, H^2 est infini et ne peut pas être intégralement plongé dans l'espace Euclidien tridimensionnel. En effet, il faudrait pour cela que chaque point de la surface représentant H^2 soit un point selle (de courbure identique à celle de H^2), ce qui est impossible.

La métrique de H^2 , une fois exprimée en coordonnées polaires (r, ϕ) , présente des similarités avec celle de la sphère :

$$d^2s = dr^2 + \left(\frac{\sinh(\kappa r)}{\kappa} \right)^2 d^2\phi,$$

où $-\kappa^2$ est la courbure Gaussienne négative du plan hyperbolique. Il suffit en effet de remplacer κ par $i\kappa$ afin de retrouver la métrique sphérique. Les géodésiques vérifient la relation suivante :

$$\tanh(\kappa r) \cos(\phi - \phi_0) = \kappa k_0,$$

où ϕ_0 et k_0 sont des constantes déterminées par les coordonnées des points que la géodésique relie. L'aire d'un disque hyperbolique de rayon r dans H^2 est égale à $4\pi\kappa^{-2} \sinh^2\left(\frac{\kappa r}{2}\right)$ tandis que son périmètre est donné par $2\pi\kappa^{-1} \sinh(\kappa r)$. En conséquence, le rapport du périmètre sur l'aire d'un disque tend vers une valeur non-nulle κ , quand $\kappa r \rightarrow \infty$.

L'impossibilité de plonger H^2 dans l'espace Euclidien tridimensionnel impose l'utilisation de modèles permettant la visualisation de H^2 . Il existe différentes représentations de H^2 telles que l'hyperboloïde plongé dans \mathbb{R}^3 et doté d'une métrique de MINKOWSKI, le demi-plan de POINCARÉ, le modèle de KLEIN et le disque de POINCARÉ (voir figure A.1) [113, 115]. Nous avons choisi de travailler dans le disque de POINCARÉ, notamment pour sa symétrie radiale, sa représentation conforme de H^2 et le fait qu'il soit particulièrement bien adapté à la visualisation des pavages du plan hyperbolique.

Disque de Poincaré

Le modèle du disque de POINCARÉ projette H^2 sur le disque unité

$$\Delta = \{(x, y) \in \mathbb{R}^2, |x^2 + y^2| < 1\}.$$

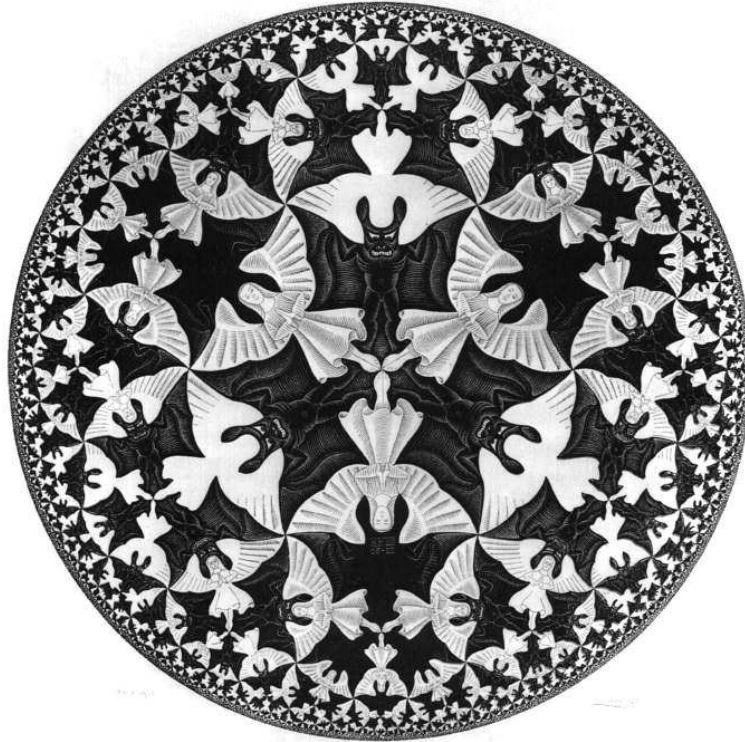


FIGURE A.1 – *Circle limit IV (Heaven and Hell)*, 1960, oeuvre de M. C. ESCHER.

Dans Δ , la métrique devient

$$ds^2 = \kappa^{-2} \frac{4(dx^2 + dy^2)}{(1 - (x^2 + y^2))^2},$$

ou, si on l'exprime à l'aide de $z = x + iy \in \mathbb{C}$ et de son conjugué \bar{z} ,

$$ds^2 = \frac{4 dz d\bar{z}}{(1 - |z|^2)^2}.$$

Comme on peut le remarquer sur la figure A.1, les distances ne sont pas préservées dans la métrique du disque de POINCARÉ : la distance Euclidienne entre deux points de Δ séparés d'une distance constante dans H^2 tends vers zéro lorsque ces points approchent le périmètre du disque. Cependant, les angles sont identiques dans H^2 et Δ . Cette représentation est ainsi conforme mais pas isométrique.

Le cercle unité correspondant à la fermeture de Δ représente l'ensemble des points à l'infini dans H^2 . Les géodésiques sont, dans cette représentation du disque de POINCARÉ, les arcs de cercle orthogonaux au cercle unité limite.

La distance ρ entre deux points z_1 et z_2 est donnée par

$$\rho(z_1, z_2) = 2\kappa^{-1} \tanh^{-1} \left(\left| \frac{z_1 - z_2}{z_1 - \bar{z}_2} \right| \right).$$

Une autre propriété importante réside dans le fait qu'un cercle dans H^2 reste un cercle dans le disque de POINCARÉ, étant donné le caractère conforme de cette représentation. Son rayon apparent Euclidien diffère de son rayon réel dans H^2 et le centre

réel du cercle ne coïncide pas avec le centre du cercle représenté. On a alors :

$$\begin{aligned}\rho &= \tanh^{-1}(r_0 + R) - \tanh^{-1}(r_0 - R) \\ r'_0 &= \tanh\left(\frac{\tanh^{-1}(r_0 + R) + \tanh^{-1}(r_0 - R)}{2}\right)\end{aligned}$$

avec ρ le rayon du cercle dans H^2 , r'_0 la distance à l'origine (au sens de POINCARÉ) du centre réel du cercle, r_0 la distance à l'origine (au sens de POINCARÉ) du centre du cercle représenté et R le rayon (au sens de POINCARÉ) de ce cercle.

Trigonométrie hyperbolique et pavages

Afin de construire les polygones élémentaires entrant en jeu dans les pavages $\{p, q\}$ du plan hyperbolique, où p correspond au nombre d'arêtes du polygone élémentaire et q est la coordinence des sommets de ce polygone, on peut subdiviser le polygone élémentaire en copies d'un triangle unique appelé « orthoschème » [49] (voir la figure A.2). Pour engendrer un pavage $\{p, q\}$, il suffit de construire le triangle orthoschème correspondant qui sera dupliqué en utilisant les réflexions par rapport à ses arêtes et où seul un de ses sommets sera utilisé pour engendrer les vertex du pavage. Un tel triangle est doté des angles suivants : $\frac{\pi}{2}$, $\frac{\pi}{p}$ et $\frac{\pi}{q}$, et le sommet « duplicable » est celui associé à l'angle $\frac{\pi}{q}$ (voir figure A.2). Les règles nécessaires à la construction de triangles hyperboliques vont maintenant être détaillées.

Tout d'abord, l'aire A d'un triangle dont les angles sont α , β et γ est donnée par :

$$A = \kappa^{-2} (\pi - (\alpha + \beta + \gamma)),$$

où $-\kappa^2$ est la courbure gaussienne du plan hyperbolique. Ainsi, en géométrie hyperbolique, la somme des angles d'un triangle est toujours inférieure à π et dépend de l'aire de ce triangle, contrairement au cas Euclidien où la somme des angles est toujours égale à π . Pour le triangle orthoschème, la somme de ses angles est égale à $\pi(1 - \frac{(p-2)(q-2)-4}{2pq})$ qui est toujours inférieur à π étant donné la condition sur p et q pour les pavages hyperboliques (voir l'équation (4.3)).

Ensuite, pour un triangle hyperbolique quelconque de côtés a , b et c et d'angles opposés α , β et γ , les relations trigonométriques sont les suivantes :

$$\begin{aligned}\frac{\sinh(\kappa a)}{\sin(\alpha)} &= \frac{\sinh(\kappa b)}{\sin(\beta)} = \frac{\sinh(\kappa c)}{\sin(\gamma)}, \\ \cosh(\kappa c) &= \cosh(\kappa a) \cosh(\kappa b) - \sinh(\kappa a) \sinh(\kappa b) \cos(\gamma), \\ \cosh(\kappa c) &= \frac{\cos(\alpha) \cos(\beta) + \cos(\gamma)}{\sin(\alpha) \sin(\beta)},\end{aligned}$$

Il est intéressant de noter que les deux premières relations possèdent des analogues dans le plan Euclidien, que l'on peut retrouver en prenant la limite $\kappa \rightarrow 0$, tandis que la dernière ne possède aucun équivalent Euclidien. Cette dernière relation implique que deux triangles possédant les mêmes angles sont alors images l'un de l'autre par une isométrie. En conséquence, les triangles sont déterminés de manière univoque par leurs angles.

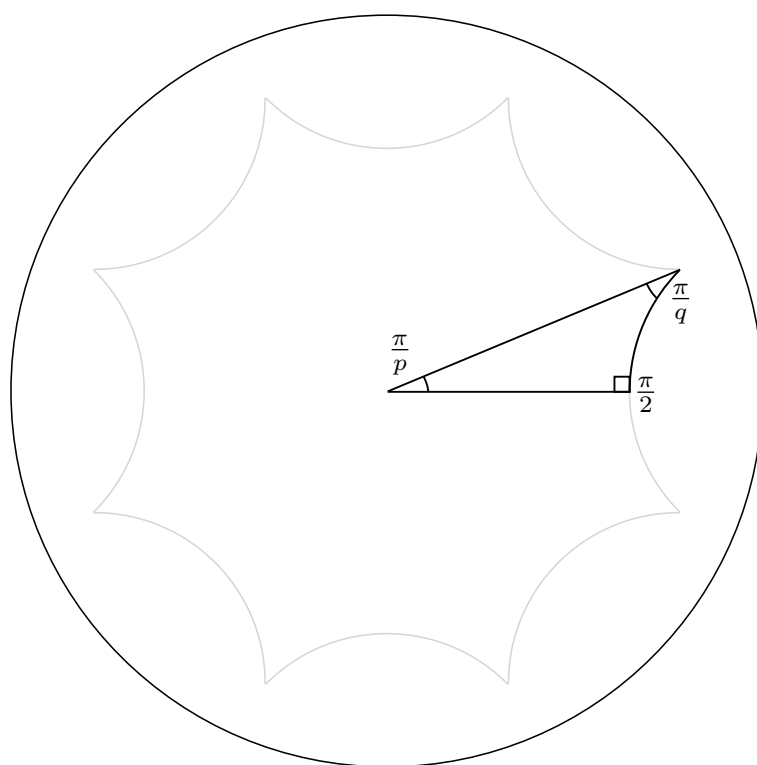


FIGURE A.2 – Triangle orthoschème hyperbolique intervenant dans la construction d'un pavage $\{p,q\}$ (représenté dans le disque de POINCARÉ).

Annexe B

Isométries, groupes Fuchsien et énumération de leurs sous-groupes normaux

Isométries du plan hyperbolique et groupes Fuchsien

Etant donné que nous faisons principalement usage du modèle du disque de POINCARÉ dans cette thèse, nous ne détaillerons que les isométries (correspondant aux déplacements laissant la métrique invariante) pour cette représentation de H^2 . Le cas des autres représentations sera seulement brièvement évoqué (voir [111, 117] pour plus de détails).

Les isométries du disque de POINCARÉ peuvent être représentées comme des transformations de \mathbb{C} dans \mathbb{C} de la forme suivante :

$$z \mapsto \frac{az + \bar{c}}{cz + \bar{a}}, \quad z \mapsto \frac{a\bar{z} + \bar{c}}{c\bar{z} + \bar{a}},$$

où $z, a, c \in \mathbb{C}$ et $|a|^2 - |c|^2 = 1$, ce qui implique que si z est à l'intérieur du disque unité Δ alors son image par une isométrie l'est aussi. On peut noter que la première transformation préserve l'orientation, tandis que la seconde la change. Le groupe formé par les transformations conservant l'orientation est isomorphe au groupe quotient $SU(1,1)/\{\pm 1\}$. Ces transformations peuvent en effet être représentées par des matrices complexes :

$$\begin{pmatrix} a & \bar{c} \\ c & \bar{a} \end{pmatrix},$$

de déterminant égal à un.

On peut également noter que dans le cas du demi-plan de POINCARÉ, le groupe des isométries conservant l'orientation est isomorphe au groupe linéaire projectif $PSL(2, \mathbb{R}) = SL(2, \mathbb{R})/\{\pm 1\}$, où le groupe spécial linéaire $SL(2, \mathbb{R})$ consiste en l'ensemble des matrices réelles 2×2 dont le déterminant est égal à $+1$. Pour le modèle de l'hyperboloïde, le groupe des isométries conservant l'orientation est isomorphe au groupe de LORENTZ restreint $SO^+(2,1)$. Tous ces groupes sont isomorphes entre eux, étant donné que toutes les représentations sont strictement équivalentes. On peut finalement noter

que le groupe des isométries est engendré par les réflexions par rapport aux « droites hyperboliques », c'est-à-dire les géodésiques.

Un groupe Fuchsien Γ est un sous-groupe discret du groupe des transformations fractionnaires linéaires complexes (aussi appelées transformations de MÖBIUS) dotées d'un disque invariant D , c'est-à-dire que $\gamma(D) = D$ pour tout élément γ de Γ . Si le disque unité Δ est Γ -invariant, alors Γ peut être considéré comme un sous-groupe discret du groupe des isométries du plan hyperbolique. L'ensemble des groupes Fuchsien Γ engendre les pavages du plan hyperbolique ; en effet, les polygones du pavage sont tous l'image du polygone de base par un élément γ de Γ . On peut noter que les groupes Fuchsien conservent l'orientation. Dans cette thèse et plus particulièrement dans le chapitre 4, nous nous sommes restreints aux groupes Fuchsien « purement hyperboliques », c'est-à-dire à ceux qui, à l'exception de l'identité, ne contiennent pas de transformations laissant des points du plan hyperbolique invariants (telles que les rotations). Les transformations possédant des points fixes peuvent être de deux types : « elliptique » ou « parabolique » (voir [117]). Ainsi, les transformations « hyperboliques » correspondent aux translations habituelles.

Énumération des sous-groupes normaux d'un groupe Fuchsien

Comme nous l'avons vu en partie 4.3.3, les sous-groupes normaux d'un groupe Fuchsien Γ permettent de déterminer les conditions aux limites périodiques compatibles avec le pavage associé à Γ . L'énumération de ceux-ci permet alors de construire une suite de conditions aux limites périodiques (toutes compatibles avec le pavage) dont l'aire du polygone fondamental augmente.

De manière générale, un sous-groupe normal Σ d'un groupe Γ est un sous-groupe invariant par conjugaison, c'est-à-dire tel que pour tout $(\sigma, \gamma) \in \Sigma \times \Gamma$, $\gamma\sigma\gamma^{-1} \in \Sigma$. Si Γ est abélien, alors tous ses sous-groupes sont normaux, ce qui n'est pas le cas des groupes Fuchsien et rend donc ici la sélection de sous-groupes normaux plus complexe que dans le cas Euclidien.

En se basant sur les travaux présentés en [123], on peut énumérer les sous-groupes normaux d'un groupe Fuchsien et donner les conditions pour que celui-ci corresponde bien à des conditions aux limites périodiques régulières (au sens où le polygone fondamental est régulier).

Tout d'abord pour un pavage $\{p, q\}$, les sous-groupes normaux du groupe Fuchsien associé à ce pavage sont de la forme $PSL_2(\mathbb{F}_s)$ où s est un entier dont les valeurs autorisées sont à déterminer, PSL_2 est le groupe projectif spécial linéaire d'ordre 2 et \mathbb{F}_s un champ fini^{‡1} d'ordre s . L'entier s est alors égal à p^{u_p} ou q^{u_q} ou 2^{u_2} ou encore l^{u_l} , avec :

- u_p tel que $2q$ divise $p^{2u_p} - 1$,
- u_q tel que $2p$ divise $q^{2u_q} - 1$,
- u_2 tel que pq divise $2^{2u_2} - 1$,

^{‡1}Il s'agit ici d'un objet mathématique à ne pas confondre avec le sens physique habituel des champs.

- u_l tel que $2pq$ divise $l^{2u_l} - 1$ et l un nombre premier quelconque différent de 2, de p et de q .

Ainsi, l'énumération de sous-groupe normaux se rattache dans ce cas à une énumération des nombres premiers.

Le nombre d'éléments dans le groupe $PSL_2(\mathbb{F}_s)$ est alors donné par $s(s^2 - 1)$ si s est pair et $\frac{s(s^2-1)}{2}$ si s est impair. Le nombre de ces éléments $|PSL_2(\mathbb{F}_s)|$ correspond à la moitié du nombre de triangles orthoschèmes du pavage $\{p,q\}$ nécessaire pour former le polygone fondamental associé au sous-groupe normal $PSL_2(\mathbb{F}_s)$. On peut ainsi retrouver le genre de ce polygone car son aire est donnée par la relation 4.4, mais aussi par le nombre de triangles orthoschèmes que multiplie l'aire de chacun de ces triangles (voir la partie A). On trouve ainsi que :

$$g = |PSL_2(\mathbb{F}_s)| \frac{(p-2)(q-2) - 4}{4pq} + 1.$$

Ensuite, pour des raisons de symétries, le polygone fondamental des conditions aux limites périodiques compatibles doit posséder la même coordinnence que celle du pavage compatible. En se référant au tableau 4.1 et à l'équation 4.11, on trouve alors quelles sont les conditions aux limites périodiques régulières possibles parmi les sous-groupes normaux énumérés via la procédure que nous venons de détailler.

Annexe C

Transformée de Fourier dans le plan hyperbolique

L'analyse harmonique habituellement utilisée dans les espaces Euclidiens se généralise au cas du plan hyperbolique [131]. Cependant, suivant la représentation du plan hyperbolique utilisée, cette généralisation est différente et l'analogie avec le cas Euclidien est plus ou moins évidente.

C'est pourquoi nous commencerons par détailler le cas du demi-plan de POINCARÉ où l'analogie avec le cas Euclidien est simple. Ensuite, nous donnerons l'expression de l'analogue de la transformée de FOURIER en coordonnées polaires dans H^2 directement (sans représentation), car d'un point de vue pratique il est souvent utile de travailler directement avec les coordonnées polaires dans H^2 .

Le demi-plan de POINCARÉ H est défini par :

$$H = \{z = x + iy; x \in \mathbb{R}, y > 0\}$$

doté de la métrique suivante :

$$ds^2 = \frac{dx^2 + dy^2}{y^2}.$$

Le Laplacien est alors donné par :

$$\Delta = y^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right),$$

dont les fonctions propres (analogues des ondes planes Euclidiennes) sont les suivantes :

$$p_s(z) = (\Im(z))^s = y^s, s \in \mathbb{C}.$$

On peut alors introduire la transformée de FOURIER-HELGASON de la fonction f :

$$\mathcal{H}f(s, k) = \int f(z) \overline{p_s(\gamma(z))} d\mu$$

où $s \in \mathbb{C}$, γ est une rotation fixant l'origine, $d\mu = \frac{dx dy}{y^2}$ et la barre $\bar{\cdot}$ dénote le conjugué complexe. On peut noter la similarité de cette expression avec la transformée de FOURIER habituelle.

La transformée inverse s'écrit alors :

$$f(z) = \frac{1}{4\pi} \int_{t \in \mathbb{R}} \int_{\gamma \in SO(2)} \mathcal{H} f(s, k) p_s(\gamma(z)) t \tanh(\pi t) dt.$$

Pour des fonctions isotropes, c'est-à-dire invariantes sous l'action de $SO(2)$, on retrouve des propriétés identiques au cas Euclidien pour la convolution :

$$\mathcal{H}(f * g) = (\mathcal{H} f) \cdot (\mathcal{H} g).$$

Il est important de noter qu'ici la convolution est définie au sens des « translations hyperboliques », c'est-à-dire qu'il ne s'agit plus de simplement traduire (au sens Euclidien du terme) les coordonnées dans la convolution, il faut utiliser les isométries du plan hyperbolique ne possédant pas de points fixes (voir l'annexe précédente).

Si l'on exprime la transformée de FOURIER-HELGASON directement dans H^2 en utilisant les coordonnées polaires, on a :

$$\tilde{f}(a, t) = \int f(r, \theta) e^{ia\theta} P_{-1/2+it}^a(\cosh(r)) \sinh(r) dr d\theta,$$

où P est une fonction de LEGENDRE de première espèce. La transformée inverse s'écrit alors :

$$f(r, \theta) = \frac{1}{2\pi} \sum_{a \in \mathbb{Z}} (-1)^a \int_{t > 0} \tilde{f}(a, t) e^{-ia\theta} P_{-1/2+it}^{-a}(\cosh(r)) t \tanh(\pi t) dt.$$

Pour des fonctions isotropes, la transformée de FOURIER-HELGASON se simplifie car la dépendance en a disparaît (seul le terme $a = 0$ contribue). Ainsi, pour une courbure κ (auparavant $\kappa = 1$), on obtient :

$$\tilde{f}(t) = \frac{2\pi}{\kappa} \int_0^\infty f(r) P_{-1/2+i\frac{t}{\kappa}}(\cosh(\kappa r)) \sinh(\kappa r) dr$$

et la transformée inverse devient alors :

$$f(r) = \frac{1}{4\pi} \int \tilde{f}(t) P_{-1/2+i\frac{t}{\kappa}}(\cosh(\kappa r)) t \tanh(\pi \frac{t}{\kappa}) dt.$$

En prenant $\kappa \rightarrow 0$ dans les expressions précédentes, on retrouve la limite Euclidienne. En effet, en considérant la représentation intégrale des fonctions de LEGENDRE de première espèce,

$$P_\lambda^\mu(z) = \frac{\Gamma(\mu + \lambda + 1)}{2\pi \Gamma(\lambda + 1)} \int_0^{2\pi} \left(z + \sqrt{z^2 - 1} \cos(u) \right)^\lambda e^{i\mu u} du,$$

en prenant $\mu = 0$ et $\lambda = -1/2 + i\frac{t}{\kappa}$, on obtient :

$$P_{-1/2+i\frac{t}{\kappa}}(\cosh(\kappa r)) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} [\cosh(\kappa r) + \sinh(\kappa r) \cos(u)]^{-\frac{1}{2}+i\frac{t}{\kappa}} du.$$

Lorsque $\kappa \rightarrow 0$, cette expression devient :

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{irt \cos(u)} du = J_0(rt),$$

où $J_0(r)$ est la fonction de BESSEL de première espèce et d'ordre zéro.

Finalement, la transformée de FOURIER-HELGASON devient dans la limite $\kappa \rightarrow 0$:

$$\tilde{f}(t) = 2\pi \int_0^\infty f(r) J_0(rt) r dr,$$

ce qui correspond à la transformée de FOURIER standard à deux dimensions pour une fonction isotrope.

Annexe D

Equation d'état et équations intégrales dans le plan hyperbolique

Equation d'état de liquides simples dans le plan hyperbolique

La particularité de la métrique hyperbolique entraîne des subtilités dans l'approche de la limite thermodynamique. Les effets de surface ne sont en effet jamais négligeables. Dans ce qui suit, nous nous intéressons aux propriétés thermodynamiques et structurales « en volume » d'un liquide simple sur le plan hyperbolique. Ces propriétés peuvent être obtenues soit à l'aide de conditions aux limites périodiques (voir le chapitre 4), soit en excluant de la fonction de partition ou des diverses intégrales sur l'espace toute une région proche de la frontière. Le problème existe déjà pour la fonction de partition d'un gaz parfait. Toutefois, comme cela a récemment été montré [126], la fonction de partition canonique d'un gaz parfait est proportionnelle à l'aire du système avec un coefficient de proportionnalité strictement positif dans la limite classique.

Pour un fluide dans le plan hyperbolique, le développement en fonction de la densité de l'équation d'état est alors donné par la formule usuelle :

$$\frac{\beta P}{\rho} = 1 + \sum_{j=2} B_j \rho^{j-1}$$

avec P la pression, $\beta = 1/k_B T$ et B_j le i -ème coefficient du viriel.

Par exemple, B_2 est égal à :

$$B_2 = -\frac{1}{2S} \iint f_{12} dS_1 dS_2$$

où f_{12} est la fonction de MAYER et dS_i correspond à l'élément différentiel de surface de la particule i dans le plan hyperbolique. Ici encore, l'intégration est limitée à l'intérieur du système, suffisamment loin des bords, ou bien fait usage de conditions aux limites périodiques. Etant donné que H^2 est isotrope et homogène, B_2 devient :

$$B_2 = -\frac{1}{2} \int f dS = \pi \int \frac{\sinh(\kappa r)}{\kappa} f(r) dr,$$

à condition que le potentiel d'interaction de paire et donc la fonction de MAYER $f(r)$ décroissent suffisamment rapidement (voir plus loin). Pour $\kappa \rightarrow 0$, on retrouve la limite Euclidienne :

$$B_2 = -\pi \int f(r)r \, dr.$$

Pour des disques durs, il est possible d'obtenir l'expression exacte de ce coefficient :

$$B_2 = \pi \frac{(\cosh(\kappa\sigma) - 1)}{\kappa^2}$$

où σ est le diamètre des disques. On retrouve également la limite Euclidienne pour $\kappa \rightarrow 0$: $B_2 = \pi\sigma^2/2$.

En s'inspirant de la méthode de GREEN-BOGOLIUBOV [153], il est possible d'exprimer la pression thermodynamique (*bulk*) en fonction de la fonction de distribution de paires, ce qui permet alors d'obtenir l'équation d'état via l'utilisation d'équations intégrales (PERCUS-YEVICK, HNC,...) qui donnent accès à la fonction de distribution de paires de manière approchée. Pour un fluide dans le plan hyperbolique, la pression thermodynamique est donnée par :

$$P = \frac{\partial\Omega}{\partial S}$$

où $\Omega = \ln(\Xi)$ est le grand potentiel, Ξ la grande fonction de partition et S la surface du système. Afin de calculer cette dérivée, nous effectuons une transformation affine de l'élément de surface :

$$dS' = (1 + \xi) dS.$$

En utilisant $dS = \frac{\sinh(\kappa r)}{\kappa} dr d\phi$, on obtient, au premier ordre en ξ , la transformation suivante pour la coordonnée radiale r :

$$r' = r + \xi \frac{(\cosh(\kappa r) - 1)}{\kappa \sinh(\kappa r)}. \quad (\text{D.1})$$

Ainsi, la courbure induit une transformation non-linéaire des coordonnées, contrairement au cas Euclidien [153]. En différenciant le logarithme de la grande fonction de partition Ξ par rapport au volume, on a :

$$\delta \ln(\Xi) = \xi \langle N \rangle - \frac{\beta}{2} \int dS_1 \int dS_2 \rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \delta u(|\vec{r}_{12}|)$$

où $\delta u(r)$ est obtenu en utilisant l'équation (D.1) :

$$\delta u(r) = \xi \frac{\cosh(\kappa r) - 1}{\kappa \sinh(\kappa r)} u'(r)$$

où $u'(r)$ est la dérivée de $u(r)$ par rapport à r .

En utilisant l'homogénéité et l'isotropie de H^2 , on obtient l'expression suivante :

$$\frac{\beta P}{\rho} = 1 - \frac{\pi\beta\rho}{\kappa^2} \int_0^\infty dr g(r) (\cosh(\kappa r) - 1) u'(r). \quad (\text{D.2})$$

Ce résultat généralise l'équation du viriel obtenue dans les espaces Euclidiens, qui est alors retrouvée lorsque $\kappa \rightarrow 0$:

$$\frac{\beta P}{\rho} = 1 - \frac{\pi\beta\rho}{2} \int_0^\infty dr r^2 g(r) u'(r).$$

Aux grandes distances $g(r)$ tend vers 1, or l'équation (D.2) montre que la pression thermodynamique est définie si et seulement si :

$$\int_0^\infty dr (\cosh(\kappa r) - 1) u'(r),$$

ce qui correspond à une décroissance du potentiel d'interaction entre particules plus rapide que $\exp(-\kappa r)$. Cette restriction empêche l'utilisation d'un potentiel à décroissance algébrique, contrairement au cas Euclidien (dans ce cas, le potentiel Coulombien varie de manière logarithmique avec r et une limite thermodynamique peut être définie). Dans le cas du plan hyperbolique, la limite thermodynamique n'est définie que si le potentiel de paires décroît au moins exponentiellement. A noter que cette condition est satisfaite pour les disques durs, mais aussi pour le plasma à une composante étant donné que le potentiel Coulombien décroît de manière exponentielle dans le plan hyperbolique :

$$v(r) = -\ln\left(\tanh\left(\frac{\kappa r}{2}\right)\right).$$

C'est pour cette raison que, dans le modèle utilisé dans cette thèse, le potentiel de LENNARD-JONES (à décroissance algébrique) doit être tronqué. Ainsi dans le cas du plan hyperbolique, cette troncature n'est plus seulement une approximation commode (comme dans les systèmes Euclidiens) mais devient obligatoire et doit être telle que $r_{\text{coupure}} \ll \kappa^{-1}$.

En introduisant la fonction auxiliaire $y(r)e^{-\beta v(r)}$, l'équation d'état s'exprime alors comme :

$$\frac{\beta P}{\rho} = 1 + \frac{\pi\rho}{2} \int_0^\infty dr r^2 g(r) \frac{d \exp(-\beta v(r))}{dr}.$$

Pour des disques durs $\frac{d \exp(-\beta v(r))}{dr} = \delta(r - \sigma)$, où σ est le diamètre des disques. Finalement, on a :

$$\frac{\beta P}{\rho} = 1 + \frac{\pi\rho}{\kappa^2} (\cosh(\kappa\sigma) - 1) g(\sigma).$$

A basse densité, la fonction de distribution de paires au contact $g(\sigma)$ tend vers 1, ce qui permet de retrouver le résultat exact de l'expansion du viriel à l'ordre 2.

Equations intégrales dans le plan hyperbolique

La dérivation des équations intégrales est basée sur l'équation d'ORNSTEIN-ZERNIKE et sur des relations de fermeture de la fonction de distribution de paires, indépendamment de la dimension et de la métrique de l'espace. On peut ainsi envisager d'utiliser cette méthode dans le cas du plan hyperbolique.

De manière formelle, la fonction de distribution de paires peut s'écrire :

$$g(r) = \exp(-\beta u(r) + h(r) - c(r) - B(r))$$

où $h(r) = g(r) - 1$, $B(r)$ est la fonction de *bridge* et $c(r)$ la fonction de corrélation directe [15]. Les fonctions $h(r)$ et $c(r)$ sont reliées par la relation d'ORNSTEIN-ZERNICKE :

$$h(r) = c(r) + \rho \int dS' h(r') c(\gamma(r, r')) \quad (\text{D.3})$$

où $\gamma(r, r')$ est un élément du groupe des « translations » hyperboliques. Dans un espace Euclidien, on a $\gamma(r, r') = r - r'$.

Deux relations de fermeture possibles sont :

$$\begin{aligned} c(r) &= (1 + \gamma(r))(\exp(-\beta u(r)) - 1) && (\text{Percus - Yevick}) \\ c(r) &= \exp(-\beta u(r) + \gamma(r)) - (1 + \gamma(r)) && (\text{HNC}) \end{aligned}$$

où

$$\gamma(r) = h(r) - c(r).$$

Or, $h(r)$ et $c(r)$ sont reliées par l'équation (D.3). En utilisant la généralisation de la transformée de FOURIER au plan hyperbolique (voir l'annexe C), l'équation (D.3) devient :

$$\tilde{h}(k) = \tilde{c}(k) + \rho \tilde{c}(k) \tilde{h}(k)$$

Les équations intégrales peuvent être résolues de manière itérative [154] : ainsi en partant d'une valeur initiale $\gamma_0(r)$, $c_1(r)$ est obtenu en utilisant la relation de fermeture. Ensuite $c_1(r)$ est transformé en $\tilde{c}_1(k)$ via la généralisation de la transformée de FOURIER. On peut alors calculer $\tilde{\gamma}(k)$ qui est donné par :

$$\tilde{\gamma}(k) = \frac{\rho \tilde{c}(k)^2}{1 - \rho \tilde{c}(k)}.$$

Finalement, on fait la transformée inverse de $\tilde{\gamma}(k)$ afin d'obtenir une nouvelle fonction $\gamma(r)$. La convergence de la méthode est considérée comme atteinte lorsque $|\gamma_n(r) - \gamma_{n+1}(r)| < \epsilon$ avec $\epsilon \sim 10^{-8}$.

La figure D.1 montre la fonction de distribution de paire $g(r)$ pour une densité $\rho = 0,7$ pour différentes courbures : $\kappa = 0,015; \dots; 1,5$. La courbe en pointillés correspond au cas Euclidien, c'est-à-dire $\kappa = 0$. Hormis le cas de la forte courbure $\kappa = 1,5$, le $g(r)$ ne varie que très peu lorsque la courbure passe de $\kappa = 0,015$ à $\kappa = 0,5$ (les courbes sont quasiment indiscernables sur la figure).

Des comparaisons avec des simulations numériques de Dynamique Moléculaire [125, 126] pour $\kappa = 1,06$ ont également été menées en utilisant l'approximation de PERCUS-YEVICK (voir la figure D.2). Pour des densités faibles et intermédiaires, l'accord est très bon, tandis que la situation se détériore pour des densités supérieures à 0,4.

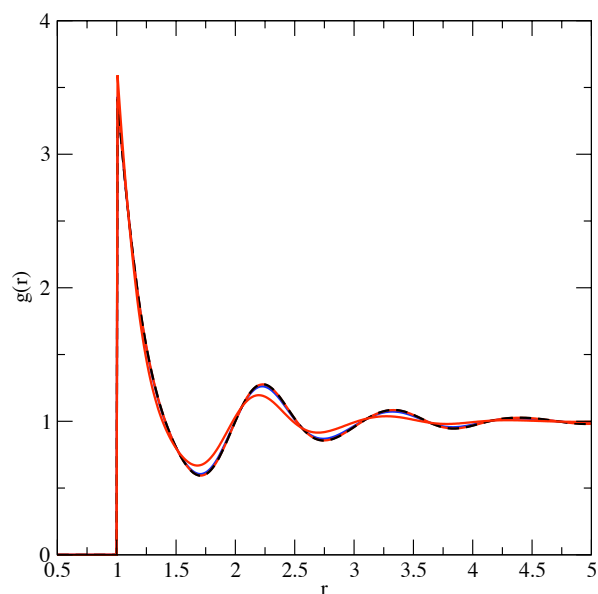


FIGURE D.1 – Fonction de distribution de paire $g(r)$ pour une densité $\rho = 0,7$ pour différentes courbures : $\kappa = 0,015; \dots; 1,5$. La courbe en pointillés correspond au cas Euclidien, c'est-à-dire $\kappa = 0$.

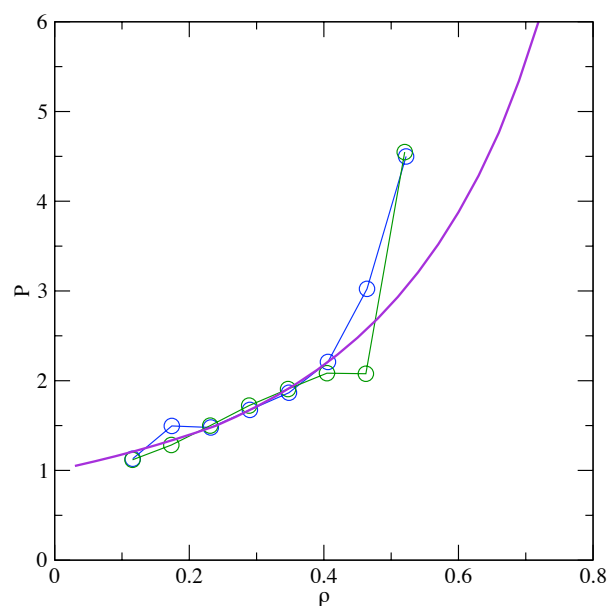


FIGURE D.2 – Equation d'état pour un système de disques durs tel que $\kappa = 1.06$ obtenue par l'approximation de PERCUS-YEVICK (ligne pleine) et par des simulations numériques de Dynamique Moléculaire [125, 126] (cercles).

Annexe E

Modèles à contraintes cinétiques dans le plan hyperbolique

Dans le cas des modèles à contraintes cinétiques, on peut se demander si une transition vers une phase bloquée (analogue à la transition « couplage de modes » entre une phase ergodique et une phase non-ergodique) existe dans le plan hyperbolique. L'existence d'une telle transition a été montrée sur les arbres de BETHE (systèmes intrinsèquement champ moyen) [155], tandis qu'il a été démontré que dans l'espace Euclidien (à toutes les dimensions), aucune transition ne pouvait exister pour des systèmes où les contraintes cinétiques sont « simples » [156, 157]. Il a également été démontré que pour certaines contraintes cinétiques plus complexes et moins réalistes, une transition vers une phase bloquée existe à haute densité [26, 25]. Les arbres de BETHE partageant de nombreuses propriétés en commun avec les pavages hyperbolique : ils peuvent être plongés dans le plan hyperbolique sous la forme d'un pavage $\{\infty, z\}$ où z est la coordonnée de l'arbre de BETHE, il est légitime de se poser la question de l'existence d'une telle transition dans H^2 . Nous avons mené cette étude avec C. TONINELLI (LPMA, Jussieu) et G. BIROLI (IPhT, Saclay).

Avant de commencer, nous allons rappeler une propriété des pavages hyperboliques qui sera utile par la suite.

Arbres de Margenstern

En s'inspirant des travaux de MARGENSTERN [158], on peut voir que, pour tout pavage hyperbolique, il existe un arbre passant par toutes les cellules du pavage et où, à chaque génération de l'arbre, les descendants sont parmi les cellules voisines de la cellule « mère ». En effet, dans ses articles, MARGENSTERN propose un algorithme permettant de construire des arbres passant par toutes les cellules du pavage, mais où les descendants (dans l'arbre) ne sont pas forcément les voisins (dans le pavage). Cependant, une simple adaptation permet d'utiliser son algorithme afin d'engendrer des arbres où les descendants sont des voisins.

De cette manière, les arbres obtenus ne sont pas de connectivité constante : la connectivité des noeuds varie selon leur position dans l'arbre. De manière générale, pour un pavage $\{p, q\}$, on peut construire un arbre de connectivité $(q, q - 1)$ où p intervient seulement dans la disposition des noeuds de connectivité q et ceux de connectivité

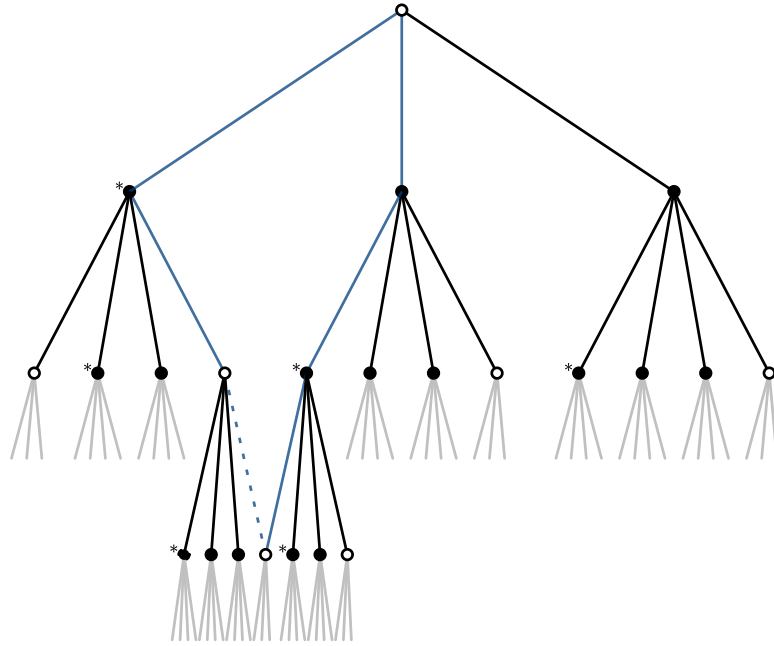


FIGURE E.1 – Arbre de connectivité mixte (5,4) construit à partir du pavage $\{6,5\}$ en élaguant certaines branches (comme celle indiquée en pointillés). Les arêtes indiquées en bleu correspondent à un hexagone du pavage initial. Les trois types de noeuds correspondent chacun à un type de descendance : \circ a pour descendance $* \bullet, \bullet, \bullet$; \bullet a pour descendance $* \bullet, \bullet, \bullet, \circ$ et $* \bullet$ a pour descendance $\circ, * \bullet, \bullet, \circ$.

$q - 1$. Dans toute la suite, nous étudierons le pavage $\{6,5\}$ via l'arbre représenté en figure E.1. Des lois de descendance peuvent être extraites de cet arbre qui se résume alors à trois types de noeuds dont les descendance sont détaillées dans la figure E.1 : \circ pour les noeuds de connectivité $q - 1$, \bullet pour ceux de connectivité q et $* \bullet$ pour ceux de connectivité q mais avec un second type de descendance. Les liens en bleu sur la figure E.1 correspondent aux arêtes de la cellule du pavage (un hexagone dans ce cas). La construction de l'arbre à partir du pavage revient finalement à enlever uniquement certains liens (comme celui indiqué en pointillé sur la figure E.1).

Existence et ordre d'une éventuelle transition

Les modèles à contraintes cinétiques les plus simples sont ceux où le déplacement d'une particule est soumis à des contraintes, telles que le nombre nécessaire de premiers voisins l'entourant (avant et après le déplacement). Dans de tels modèles, la dynamique est conservative car le nombre de particules est constant, ce qui paraît nécessaire pour décrire des systèmes réels. Cependant, d'un point de vue analytique (et numérique) l'abandon de cette dynamique conservative simplifie beaucoup le problème.

On peut en effet travailler sur des modèles de « percolation-éviction » (*bootstrap percolation* en anglais) [159] où l'on considère une configuration aléatoire de particules sur un réseau à une densité donnée. Ensuite, des règles fixent l'éviction des particules : une particule est enlevée si son nombre de voisins est strictement inférieur à un certain

seuil m appelé nombre de voisins bloquant : dans le cas contraire rien ne se passe. La dynamique consiste à tester successivement (dynamique séquentielle) toutes les particules du système et à les enlever si les règles l'autorisent. Le processus s'arrête lorsqu'aucune particule ne peut plus être enlevée. L'état final consiste donc soit en un *cluster* (agrégat) bloqué percolant pour une densité de départ supérieure à la densité critique, soit en un système vide ou composé d'agrégats bloqués finis pour une densité de départ inférieure à la densité critique. Il a été montré [155] que l'existence d'un *cluster* percolant pour la « percolation-éviction » entraîne l'existence d'un cluster bloqué dans les modèles à contraintes cinétiques correspondants (mêmes règles d'éviction/déplacement, mais dynamique différente). Ainsi, l'existence d'une transition dans ces modèles à contraintes cinétiques est conditionnée par celle d'une transition de percolation.

L'existence d'une transition peut dépendre du nombre de voisins bloquants m . Nous allons ici étudier un pavage $\{6,5\}$ avec $m = 3$ afin de déterminer si une transition de percolation existe^{†1}. Pour cela, nous allons utiliser les arbres de MARGENSTERN sur lesquels une transition de percolation existe et la densité critique peut-être facilement calculée. L'étape suivante consiste à tenter de borner inférieurement et supérieurement une éventuelle densité critique afin de montrer son existence.

Si l'on considère l'arbre détaillé en figure E.1 qui parcourt tous les noeuds du pavage $\{6,5\}$, on peut calculer la densité critique ρ_c de la « percolation-éviction » en utilisant des relations de récurrence pour la probabilité à l'équilibre P qu'un site soit occupé en fonction des probabilités de ses descendants [155]. Le pavage $\{6,5\}$ correspond alors simplement à cet arbre auquel on aurait ajouté quelques liens ; ainsi, si une transition existe, sa densité critique est nécessairement inférieure à celle de l'arbre pour un même nombre de voisins bloquants m :

$$\rho_c^{\text{pavage}} \leq \rho_c^{\text{arbre}}(m).$$

En effet, pour une densité donnée, s'il existe un cluster bloqué et percolant sur l'arbre, ce cluster sera également bloqué sur le pavage car dans ce dernier le nombre de voisins (et donc de voisins bloqués) est supérieur ou égal à celui sur l'arbre (à cause des liens supplémentaires).

De même, si l'on raisonne sur $f = q_{\text{pavage}-m+1}$, le nombre de lacunes à partir duquel une particule peut être enlevée, on a :

$$\rho_c^{\text{pavage}} \geq \rho_c^{\text{arbre}}(f).$$

En effet, pour une densité donnée, s'il n'existe pas de cluster bloqué percolant sur l'arbre, alors aucun cluster bloqué n'est possible sur le pavage correspondant car chaque noeud du pavage aura au moins autant de lacunes que son homologue sur l'arbre.

Ainsi, pour $\rho \geq \rho_c^{\text{arbre}}(m)$, un cluster bloqué percolant existera sur le pavage, tandis qu'aucun cluster bloqué percolant ne pourra exister pour $\rho \leq \rho_c^{\text{arbre}}(f)$. Sachant que $\rho_c^{\text{arbre}}(f = q_{\text{pavage}-m+1}) \leq \rho_c^{\text{arbre}}(m)$, on trouve donc qu'une transition de percolation doit avoir lieu sur le pavage hyperbolique pour une densité critique ρ_c^{pavage} telle que :

$$\rho_c^{\text{arbre}}(f) \leq \rho_c^{\text{pavage}} \leq \rho_c^{\text{arbre}}(m).$$

^{†1}La percolation de type *bootstrap* n'a jamais été étudiée auparavant sur le plan hyperbolique, cependant la percolation plus conventionnelle de site et/ou de lien l'a déjà été [160, 161, 162].

A noter que ce résultat est plus général et ne se limite pas au cas du pavage $\{6,5\}$.

Le calcul de ces deux bornes s'effectue aisément sur l'exemple du pavage $\{6,5\}$ pour $m = 3$ en adaptant la méthode utilisée dans le cas d'arbre à connectivité constante [155]. On obtient alors les systèmes d'équations non-linéaires couplées suivants :

$$\begin{cases} P_{*\bullet} = \rho_c^{\text{arbre}}(m) (P_\circ^2 + 2P_\circ(1 - P_\circ)(P_{*\bullet} + P_\bullet) + P_{*\bullet}P_\bullet(1 - 4P_\circ + 3P_\circ^2)) \\ P_\bullet = \rho_c^{\text{arbre}}(m) (P_\bullet^2 + 2P_\bullet(1 - P_\bullet)(P_{*\bullet} + P_\bullet) + P_{*\bullet}P_\bullet(1 - 4P_\bullet + 3P_\bullet^2)) \\ P_\circ = \rho_c^{\text{arbre}}(m) (P_\bullet^2 + 2P_{*\bullet}P_\bullet - 2P_{*\bullet}P_\bullet^2) \end{cases}$$

et

$$\begin{cases} P_{*\bullet} = \rho_c^{\text{arbre}}(f) (P_\circ^2 + 2P_\circ(1 - P_\circ)(P_{*\bullet} + P_\bullet) + P_{*\bullet}P_\bullet(1 - 4P_\circ + 3P_\circ^2)) \\ P_\bullet = \rho_c^{\text{arbre}}(f) (P_\bullet^2 + 2P_\bullet(1 - P_\bullet)(P_{*\bullet} + P_\bullet) + P_{*\bullet}P_\bullet(1 - 4P_\bullet + 3P_\bullet^2)) \\ P_\circ = \rho_c^{\text{arbre}}(f) (1 - (1 - P_{*\bullet})(1 - P_\bullet)^2) \end{cases} .$$

où $P_{*\bullet}$, P_\bullet et P_\circ sont les probabilités stationnaires pour qu'un noeud $*\bullet$, \bullet et \circ (respectivement) soit occupé quelque soit l'état du noeud parent. La résolution numérique de ces deux systèmes donne comme valeurs approchées :

$$\rho_c^{\text{arbre}}(f) \simeq 0,711 \quad \text{et} \quad \rho_c^{\text{arbre}}(m) \simeq 0,734$$

On peut noter que l'arbre à connectivité mixte $(q, q-1)$ possède une structure très proche de celle d'un arbre de connectivité q . Il manque en effet uniquement quelques « branches ». Le pavage $\{p, q\}$ est lui aussi très proche de l'arbre de connectivité q ; les deux diffèrent uniquement par la présence de boucles de taille p sur le pavage. Ainsi, en prenant $p \rightarrow \infty$, on retrouve bien l'arbre de BETHE de connectivité q . Cependant, afin de mieux comprendre la physique sur les pavages hyperboliques, il est nécessaire de quantifier l'effet de ces boucles, comme cela a pu être fait pour d'autres types de réseaux [163].

Finalement, sur l'exemple précédent, si l'on calcule la densité critique pour un arbre de connectivité égale à 5 et $m = 3$, on trouve $\rho_c^{\text{arbre}} \simeq 0,725$, ce qui est compris entre les deux bornes calculées précédemment. Ceci montre la forte ressemblance des comportements entre les arbres q et les pavages hyperboliques $\{p, q\}$.

Il nous reste à déterminer l'ordre de la transition dont nous venons de montrer l'existence. Les résultats obtenus actuellement ne permettent pas d'obtenir d'information sur cet ordre. Il est nécessaire de trouver de nouveaux arguments théoriques et de s'aider de simulations numériques afin de déterminer l'ordre de cette transition. Ce travail est actuellement en cours.

Références bibliographiques

- [1] Knaak, W., Mezei, F. & Farago, B. Observation of scaling behaviour of dynamic correlations near liquid-glass transition. *EPL* **7**, 529 (1988).
- [2] Kob, W. & Andersen, H. C. Scaling behavior in the β -relaxation regime of a supercooled Lennard-Jones mixture. *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1376 (1994).
- [3] Böhmer, R. *et al.* Nature of the non-exponential primary relaxation in structural glass-formers probed by dynamically selective experiments. *J. Non-Cryst. Solids* **235-237**, 1–9 (1998).
- [4] Richert, R. Heterogeneous dynamics in liquids : fluctuations in space and time. *J. Phys. : Condens. Matter* **14**, R703 (2002).
- [5] Ediger, M. D. Spatially heterogeneous dynamics in supercooled liquids. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **51**, 99 (2000).
- [6] Bennemann, C., Donati, C., Baschnagel, J. & Glotzer, S. C. Growing range of correlated motion in a polymer melt on cooling towards the glass transition. *Nature* **399**, 246 (1999).
- [7] Donati, C., Franz, S., Glotzer, S. C. & Parisi, G. Theory of non-linear susceptibility and correlation length in glasses and liquids. *J. Non-Cryst. Solids* **307-310**, 215 (2002).
- [8] Berthier, L. *et al.* Direct experimental evidence of a growing length scale accompanying the glass transition. *Science* **310**, 1797 (2005).
- [9] Berthier, L. *et al.* Spontaneous and induced dynamic fluctuations in glass formers. I. General results and dependence on ensemble and dynamics. *J. Chem. Phys.* **126**, 184503 (2007).
- [10] Berthier, L. *et al.* Spontaneous and induced dynamic correlations in glass formers. II. Model calculations and comparison to numerical simulations. *J. Chem. Phys.* **126**, 184504 (2007).
- [11] Dalle-Ferrier, C. *et al.* Spatial correlations in the dynamics of glassforming liquids : experimental determination of their temperature dependence. *Phys. Rev. E* **76**, 041510 (2007).
- [12] Capaccioli, S., Ruocco, G. & Zamponi, F. Dynamically correlated regions and configurational entropy in supercooled liquids. *J. Phys. Chem. B* **112**, 10652 (2008).
- [13] Ladieu, F., Thibierge, C. & L'Hôte, D. An experimental search for dynamic heterogeneities in molecular glass formers. *J. Phys. : Condens. Matter* **19**, 205138 (2007).
- [14] Sillescu, H. Heterogeneity at the glass transition : a review. *J. Non-Cryst. Solids* **243**, 81 (1999).
- [15] Hansen, J. P. & McDonald, I. R. *Theory of simple liquids* (Academic Press, 1986).
- [16] Montanari, A. & Semerjian, G. Rigorous inequalities between length and time scales in glassy systems. *J. Stat. Phys.* **125**, 23 (2006).
- [17] Ferrer, M. L. *et al.* Supercooled liquids and the glass transition : Temperature as the control variable. *J. Chem. Phys.* **109**, 8010 (1998).
- [18] Tarjus, G., Kivelson, D., Mossa, S. & Alba-Simionesco, C. Disentangling density and temperature effects in the viscous slowing down of glassforming liquids. *J. Chem. Phys.* **120**, 6135 (2004).
- [19] Götze, W. & Sjögren, L. Relaxation processes in supercooled liquids. *Rep. Prog. Phys.* **55**, 241 (1992).
- [20] Bouchaud, J.-P., Cugliandolo, L., Kurchan, J. & Mézard, M. Mode-coupling approximations, glass theory and disordered systems. *Physica A* **226**, 243–273 (1996).
- [21] Kirkpatrick, T. R., Thirumalai, D. & Wolynes, P. G. Scaling concepts for the dynamics of viscous liquids near an ideal glassy state. *Phys. Rev. A* **40**, 1045 (1989).
- [22] Ritort, F. & Sollich, P. Glassy dynamics of kinetically constrained models. *Advances in Physics* **52**, 219 (2003).

- [23] Garrahan, J. P. & Chandler, D. Coarse-grained microscopic model of glass formers. *Proc. Natl. Acad. Sci. (USA)* **100**, 9710 (2003).
- [24] Fredrickson, G. H. & Andersen, H. C. Kinetic Ising model of the glass transition. *Phys. Rev. Lett.* **53**, 1244 (1984).
- [25] Toninelli, C. & Biroli, G. A new class of cellular automata with a discontinuous glass transition. *J. Stat. Phys.* 83–112 (2008).
- [26] Biroli, G. & Toninelli, C. Spiral model, jamming percolation and glass-jamming transitions. *Eur. Phys. J. B* **64**, 567–572 (2008).
- [27] Biroli, G., Bouchaud, J.-P. & Tarjus, G. Are defect models consistent with the entropy and specific heat of glass formers? *J. Chem. Phys.* **123** (2005).
- [28] Goldstein, M. Viscous liquids and the glass transition : A potential energy barrier picture. *J. Chem. Phys.* **51**, 3728 (1969).
- [29] Adam, G. & Gibbs, J. H. On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids. *J. Chem. Phys.* **43**, 139 (1965).
- [30] Stillinger, F. H. & Weber, T. A. Hidden structure in liquids. *Phys. Rev. A* **25**, 978 (1982).
- [31] Stillinger, F. H. A topographic view of supercooled liquids and glass formation. *Science* **267**, 1935 (1995).
- [32] Sastry, S., Debenedetti, P. G. & Stillinger, F. H. Signatures of distinct dynamical regimes in the energy landscape of a glass-forming liquid. *Nature* **393**, 554 (1998).
- [33] Debenedetti, P., Truskett, T., Lewis, C. & Stillinger, F. H. *Theory of supercooled liquids and glasses : Energy landscape and statistical geometry perspectives*. Molecular Modeling and Theory in Chemical Engineering (Academic Press, 2001).
- [34] Sciortino, F. Potential energy landscape description of supercooled liquids and glasses. *J. Stat. Mech.* P05015 (2005).
- [35] La Nave, E., Mossa, S. & Sciortino, F. Potential energy landscape equation of state. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 225701 (2002).
- [36] La Nave, E., Sciortino, F., Tartaglia, P., De Michele, C. & Mossa, S. Numerical evaluation of the statistical properties of a potential energy landscape. *J. Phys. : Condens. Matter* **15**, S1085 (2003).
- [37] Mézard, M. & Parisi, G. Thermodynamics of glasses : A first principles computation. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 747 (1999).
- [38] Mézard, M. & Parisi, G. A first-principle computation of the thermodynamics of glasses. *J. Chem. Phys.* **111**, 1076 (1999).
- [39] Xia, X. & Wolynes, P. G. Fragilities of liquids predicted from the random first order transition theory of glasses. *Proc. Natl. Acad. Sci. (USA)* **97**, 2990–2994 (2000).
- [40] Xia, X. & Wolynes, P. G. Microscopic theory of heterogeneity and nonexponential relaxations in supercooled liquids. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5526 (2001).
- [41] Bouchaud, J.-P. & Biroli, G. On the adam-gibbs-kirkpatrick-thirumalai-wolynes scenario for the viscosity increase in glasses. *J. Chem. Phys.* **121**, 7347–7354 (2004).
- [42] Lubchenko, V. & Wolynes, P. G. Theory of structural glasses and supercooled liquids. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **58**, 235 (2007).
- [43] Franz, S. & Montanari, A. Analytic determination of dynamical and mosaic length scales in a Kac glass model. *J. Phys. A : Math. Theor.* **40**, F251 (2007).
- [44] Franz, S., Parisi, G. & Ricci-Tersenghi, F. Mosaic length and finite interaction-range effects in a one-dimensional random energy model. *J. Phys. A : Math. Theor.* **41**, 324011 (2008).
- [45] Cavagna, A., Grigera, T. S. & Verrocchio, P. Mosaic multistate scenario versus one-state description of supercooled liquids. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 187801 (2007).
- [46] Biroli, G., Bouchaud, J.-P., Cavagna, A., Grigera, T. S. & Verrocchio, P. Thermodynamic signature of growing amorphous order in glass-forming liquids. *Nature Physics* **4**, 771 (2008).
- [47] Toulouse, G. Theory of the frustration effect in spin glasses : I. *Commun. Phys* **2**, 115 (1977).
- [48] Mézard, M., Parisi, G. & Virasoro, M. *Spin glass theory and beyond* (World Scientific, 1987).
- [49] Sadoc, J.-F. & Mosseri, R. *Frustration géométrique* (1996).
- [50] Frank, F. C. Supercooling of liquids. *Proc. R. Soc. London Ser. A* **215**, 43 (1952).
- [51] Kléman, M. & Sadoc, J.-F. A tentative description of the crystallography of amorphous solids. *J. Physique Lett.* **40**, 569 (1979).

- [52] Kléman, M. The geometrical nature of disorder and its elementary excitations. *J. Physique* **43**, 1389–1396 (1982).
- [53] Sadoc, J.-F. Periodic networks of disclination lines : application to metal structures. *J. Physique Lett.* **44**, L707 (1983).
- [54] Sadoc, J.-F. & Mosseri, R. Disclination density in atomic structures described in curved spaces. *J. Physique* **45**, 1025 (1984).
- [55] Sadoc, J.-F. & Charvolin, J. Infinite periodic minimal surfaces and their crystallography in the hyperbolic plane. *Acta Cryst.* **A45**, 10–20 (1988).
- [56] Nelson, D. R. Liquids and glasses in spaces of incommensurate curvature. *Phys. Rev. Lett.* **50**, 982–985 (1983).
- [57] Nelson, D. R. Order, frustration, and defects in liquids and glasses. *Phys. Rev. B* **28**, 5515–5535 (1983).
- [58] Nelson, D. R. *Defects and geometry in condensed matter physics* (Cambridge University Press, Cambridge, 2002).
- [59] Nelson, D. R. & Widom, M. Symmetry, Landau theory and polytope models of glass. *Nuclear Physics B* **240**, 113–139 (1984).
- [60] Sachdev, S. & Nelson, D. R. Theory of the structure factor of metallic glasses. *Phys. Rev. Lett.* **53**, 1947 (1984).
- [61] Sachdev, S. & Nelson, D. R. Statistical mechanics of pentagonal and icosahedral order in dense liquids. *Phys. Rev. B* **32**, 1480 (1985).
- [62] Sethna, J. P. Frustration and curvature : Glasses and the cholesteric blue phase. *Phys. Rev. Lett.* **51**, 2198 (1983).
- [63] Sethna, J. P. Frustration, curvature, and defect lines in metallic glasses and the cholesteric blue phase. *Phys. Rev. B* **31**, 6278 (1985).
- [64] Venkataraman, G. & Sahoo, D. Curved space and amorphous structures, Part I : Geometric models. *Contemp. Phys.* **26**, 579–615 (1985).
- [65] Venkataraman, G. & Sahoo, D. Curved space and amorphous structures, Part ii : Gauge theories. *Contemp. Phys.* **27**, 3–35 (1986).
- [66] Frank, F. C. & Kasper, J. S. Complex alloy structures regarded as sphere packings. I. Definitions and basic principles. *Acta Cryst.* **11**, 184 (1958).
- [67] Frank, F. C. & Kasper, J. S. Complex alloy structures regarded as sphere packings. II. Analysis and classification of representative structures. *Acta Cryst.* **12**, 483 (1959).
- [68] Tarjus, G., Kivelson, S. A., Nussinov, Z. & Viot, P. The frustration-based approach of supercooled liquids and the glass transition : a review and critical assessment. *J. Phys. : Condens. Matter* **17**, R1143–R1182 (2005).
- [69] Grousson, M., Tarjus, G. & Viot, P. Phase diagram of an Ising model with long-range frustrating interactions : A theoretical analysis. *Phys. Rev. E* **62**, 7781 (2000).
- [70] Grousson, M., Tarjus, G. & Viot, P. Monte Carlo study of the three-dimensional Coulomb frustrated Ising ferromagnet. *Phys. Rev. E* **64**, 036109 (2001).
- [71] Grousson, M., Tarjus, G. & Viot, P. "fragile" glass-forming behaviour of a three-dimensional Ising ferromagnet with uniform frustration. *J. Phys. : Condens. Matter* **14**, 1617 (2002).
- [72] Grousson, M., Tarjus, G. & Viot, P. Evidence for "fragile" glass-forming behavior in the relaxation of Coulomb frustrated three-dimensional systems. *Phys. Rev. E* **65**, 065103 (2002).
- [73] Chayes, L. N., Emery, V. J., Kivelson, S. A., Nussinov, Z. & Tarjus, G. Avoided critical behavior in a uniformly frustrated system. *Physica A* **225**, 129 (1996).
- [74] Nussinov, Z., Rudnick, J., Kivelson, S. A. & Chayes, L. N. Avoided critical behavior in $O(n)$ systems. *Phys. Rev. Lett.* **83**, 472 (1999).
- [75] Nussinov, Z. Avoided phase transitions and glassy dynamics in geometrically frustrated systems and non-Abelian theories. *Phys. Rev. B* **69**, 014208 (2004).
- [76] Kivelson, S. A., Zhao, X., Kivelson, D., Fischer, T. M. & Knobler, C. M. Frustration-limited clusters in liquids. *J. Chem. Phys.* **101**, 2391 (1994).
- [77] Kivelson, D., Kivelson, S. A., Zhao, X., Nussinov, Z. & Tarjus, G. A thermodynamic theory of supercooled liquids. *Physica A* **219**, 27–38 (1995).

- [78] Kivelson, D., Tarjus, G., Zhao, X. & Kivelson, S. A. Fitting of viscosity : Distinguishing the temperature dependences predicted by various models of supercooled liquids. *Phys. Rev. E* **53**, 751–758 (1996).
- [79] Tarjus, G., Kivelson, D. & Viot, P. The viscous slowing down of supercooled liquids as a temperature-controlled super-arrhenius activated process : a description in terms of frustration-limited domains. *J. Phys. : Condens. Matter* **12**, 6497 (2000).
- [80] Hurley, M. M. & Harrowell, P. Kinetic structure of a two-dimensional liquid. *Phys. Rev. E* **52**, 1694 (1995).
- [81] Sastry, S. The relationship between fragility, configurational entropy and the potential energy landscape of glass-forming liquids. *Nature* **409**, 164 (2001).
- [82] Bordat, P., Affouard, F., Descamps, M. & Ngai, K. L. Does the interaction potential determine both the fragility of a liquid and the vibrational properties of its glassy state? *Phys. Rev. Lett.* **93**, 105502 (2004).
- [83] Molinero, V., Sastry, S. & Angell, C. A. Tuning of tetrahedrality in a silicon potential yields a series of monatomic (metal-like) glass formers of very high fragility. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 075701 (2006).
- [84] Sun, M. *et al.* The effect of atom mismatch on the fragility of supercooled Lennard-Jones binary mixtures. *J. Phys. : Condens. Matter* **18**, 10889 (2006).
- [85] Mermin, N. D. The topological theory of defects in ordered media. *Rev. Mod. Phys.* **51**, 591–648 (1979).
- [86] Kleinert, H. *Superflow and vortex lines*, vol. I of *Gauge fields in condensed matter* (World Scientific, Singapore, 1989).
- [87] Kleinert, H. *Stresses and defects*, vol. II of *Gauge fields in condensed matter* (World Scientific, Singapore, 1989).
- [88] Mermin, N. D. & Wagner, H. Absence of ferromagnetism or antiferromagnetism in one- or two-dimensional isotropic heisenberg models. *Phys. Rev. Lett.* **17**, 1133 (1966).
- [89] Kosterlitz, J. M. & Thouless, D. J. Long range order and metastability in two dimensional solids and superfluids. *J. Phys. C : Solid State Phys.* **5**, L124 (1972).
- [90] Kosterlitz, J. M. & Thouless, D. J. Ordering, metastability and phase transitions in two-dimensional systems. *J. Phys. C : Solid State Phys.* **6**, 1181 (1973).
- [91] Nelson, D. R. Defect-mediated phase transition. In Domb, C. & Lebowitz, J. L. (eds.) *Phase transitions and critical phenomena*, vol. 7, 1–99 (Academic Press, London, 1983).
- [92] Nelson, D. R. & Halperin, B. I. Dislocation-mediated melting in two dimensions. *Phys. Rev. B* **19**, 2457 (1979).
- [93] Young, A. P. Melting and the vector Coulomb gas in two dimensions. *Phys. Rev. B* **19**, 1855 (1979).
- [94] Mermin, N. D. Crystalline order in two dimensions. *Phys. Rev.* **176**, 250–254 (1968).
- [95] Strandburg, K. J. Two-dimensional melting. *Rev. Mod. Phys.* **60**, 161–207 (1988).
- [96] Bagchi, K., Andersen, H. C. & Swope, W. Observation of a two-stage melting transition in two dimensions. *Phys. Rev. E* **53**, 3794 (1995).
- [97] Chen, K., Kaplan, T. & Mostoller, M. Melting in two-dimensional Lennard-Jones systems : Observation of a metastable hexatic phase. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4019–4022 (1995).
- [98] Han, Y., Ha, N. Y., Alsayed, A. M. & Yodh, A. G. Melting of two-dimensional tunable-diameter colloidal crystals. *Phys. Rev. E* **77**, 041406 (2008).
- [99] Kob, W. & Andersen, H. C. Testing mode-coupling theory for a supercooled binary Lennard-Jones mixture : The van Hove correlation function. *Phys. Rev. E* **51**, 4626–4641 (1995).
- [100] Wahnström, G. Molecular-dynamics study of a supercooled two-component Lennard-Jones system. *Phys. Rev. A* **44**, 3752 (1991).
- [101] Sadr-Lahijany, M. R., Ray, P. & Stanley, H. E. Dispersivity-driven melting transition in two-dimensional solids. *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3206 (1997).
- [102] Kawasaki, T., Araki, T. & Tanaka, H. Correlation between dynamic heterogeneity and medium-range order in two-dimensional glass-forming liquids. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 215701 (2007).
- [103] Sausset, F. & Tarjus, G. Comment on “Correlation between dynamic heterogeneity and medium-range order in two-dimensional glass-forming liquids”. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 099601 (2008).

- [104] Shintani, H. & Tanaka, H. Frustration on the way to crystallization in glass. *Nature Physics* **2**, 200–206 (2006).
- [105] Coslovich, D. & Pastore, G. Understanding fragility in supercooled Lennard-Jones mixtures. I. Locally preferred structures. *J. Chem. Phys.* **127**, 124504 (2007).
- [106] Rubinstein, M. & Nelson, D. R. Dense-packed arrays on surfaces of constant negative curvature. *Phys. Rev. B* **28**, 6377–6386 (1983).
- [107] Nelson, D. R. Order, frustration, and two-dimensional glass. In Yonezawa, F. & Ninomiya, T. (eds.) *Topological disorder in condensed matter*, 164–180 (Springer, Berlin, 1983).
- [108] Landau, D. P. & Binder, K. *A guide to Monte Carlo simulations in statistical physics* (Cambridge University Press, Cambridge, 2000).
- [109] Avron, J. E., Klein, M., Pnueli, A. & Sadun, L. Hall conductance and adiabatic charge transport of leaky tori. *Phys. Rev. Lett.* **69**, 128–131 (1992).
- [110] Luminet, J.-P., Weeks, J. R., Riazuelo, A., Lehoucq, R. & Uzan, J.-P. Dodecahedral space topology as an explanation for weak wide-angle temperature correlations in the cosmic microwave background. *Nature* **425**, 593–595 (2003).
- [111] Balazs, N. L. & Voros, A. Chaos on the pseudosphere. *Physics Reports* **143**, 109–240 (1986).
- [112] Sausset, F. & Tarjus, G. Periodic boundary conditions on the pseudosphere. *J. Phys. A : Math. Theor.* **40**, 12873–12899 (2007).
- [113] Coxeter, H. S. M. *Introduction to geometry* (Wiley, New York, 1969), 2d edn.
- [114] Nakahara, M. *Geometry, Topology and Physics*, chap. II, 35–60 (Adam Hilger, Bristol and New York, 1990).
- [115] Hilbert, D. & Cohn-Vossen, S. *Geometry and the imagination* (Chelsea Pub. Co., New York, 1952).
- [116] Poincaré, H. Théorie des groupes fuchsien. *Acta Mathematica* **1**, 1–62 (1882).
- [117] Beardon, A. F. *The geometry of discrete groups* (Springer-Verlag, New York, Heidelberg, Berlin, 1983).
- [118] Klein, F. & Fricke, R. *Vorlesungen über die Theorie der elliptischen Modulfunctionen*, vol. 1-2 (Teubner, Leipzig, 1890).
- [119] Keen, L. Canonical polygons for finitely generated fuchsian groups. *Acta Mathematica* **115**, 1–16 (1966).
- [120] Jørgensen, T. & Näätänen, M. Surfaces of genus 2 : generic fundamental polygons. *Quart. J. Math.* **33**, 451–461 (1982).
- [121] Magnus, W. *Noneuclidean tessellations and their groups* (Academic Press, New York and London, 1974).
- [122] Yuncken, R. Regular tessellations of the hyperbolic plane by fundamental domains of a Fuchsian group. *Moscow Mathematical Journal* **3**, 249–252 (2003).
- [123] Kulkarni, R. S. Normal subgroups of Fuchsian groups. *Quart. J. Math.* **36**, 325–344 (1985).
- [124] Landau, L. & Lifchitz, E. *Théorie du champ* (Mir, 1966).
- [125] Modes, C. D. & Kamien, R. D. Hard disks on the hyperbolic plane. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 235701 (2007).
- [126] Modes, C. D. & Kamien, R. D. Geometrical frustration in two dimensions : Idealizations and realizations of a hard-disk fluid in negative curvature. *Phys. Rev. E* **77**, 041125 (2008).
- [127] Leibon, G. & Letscher, D. Delaunay triangulations and voronoi diagrams for riemannian manifolds. In *Symposium on Computational Geometry*, 341–349 (2000).
- [128] Sausset, F. & Tarjus, G. Self-diffusion in a monatomic glassforming liquid embedded in the hyperbolic plane (2008). ArXiv :0805.2819.
- [129] Comtet, A. & Monthus, C. Diffusion in one dimensional random medium and hyperbolic brownian motion. *J. Phys. A : Math. Gen.* **29**, 1331–1345 (1996).
- [130] Monthus, C. & Texier, C. Random walk on the Bethe lattice and hyperbolic brownian motion. *J. Phys. A : Math. Gen.* **29**, 2399–2409 (1996).
- [131] Terras, A. *Harmonic analysis on symmetric spaces and applications* (Springer-Verlag, New York, 1985).
- [132] Biroli, G., Bouchaud, J.-P., Miyazaki, K. & Reichman, D. R. Inhomogeneous mode-coupling theory and growing dynamic length in supercooled liquids. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 195701 (2006).

- [133] Bowick, M. J., Nelson, D. R. & Travesset, A. Interacting topological defects on frozen topographies. *Phys. Rev. B* **62**, 8738 (2000).
- [134] Bowick, M. J., Cacciuto, A., Nelson, D. R. & Travesset, A. Crystalline order on a sphere and the generalized thomson problem. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 5502 (2002).
- [135] Bausch, A. R. *et al.* Grain boundary scars and spherical crystallography. *Science* **299**, 1716–1718 (2003).
- [136] Lipowsky, P., Bowick, M. J., Meinke, J. H., Nelson, D. R. & Bausch, A. R. Direct visualization of dislocation dynamics in grain-boundary scars. *Nature Materials* **4**, 407–411 (2005).
- [137] Travesset, A. Ground state of a large number of particles on a frozen topography. *Phys. Rev. E* **72**, 036110 (2005).
- [138] Weeks, E. R., Crocker, J. C., Levitt, A. C., Schofield, A. & Weitz, D. A. Three-dimensional direct imaging of structural relaxation near the colloidal glass transition. *Science* **287**, 627 (2000).
- [139] Dixon, P. K., Wu, L., Nagel, S. R., Williams, B. D. & Carini, J. P. Scaling in the relaxation of supercooled liquids. *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1108 (1990).
- [140] Swallen, S. F., Bonvallet, P. A., McMahon, R. J. & Ediger, M. D. Self-diffusion of tris-Naphthylbenzene near the glass transition temperature. *Phys. Rev. Lett.* **90**, 015901 (2003).
- [141] Sausset, F., Tarjus, G. & Viot, P. Tuning the fragility of a glass-forming liquid by curving space. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 155701 (2008).
- [142] Belo, L. R. A., Oliveira-Neto, N. M., Moura-Melo, W. A., Pereira, A. R. & Ercolessi, E. Heisenberg model on a space with negative curvature : Topological spin textures on the pseudosphere. *Physics Letters A* **365**, 463–468 (2007).
- [143] Nelson, D. R. Communication privée (2008).
- [144] Cvetkovic, V., Nussinov, Z. & Zaanen, J. Topological kinematic constraints : dislocations and the glide principle. *Philosophical Magazine* **86**, 2995 (2006).
- [145] Fernández, L. A., Martin-Mayor, V. & Verrocchio, P. Critical behavior of the specific heat in glass formers. *Phys. Rev. E* **73**, 020501 (2006).
- [146] Widmer-Cooper, A., Harrowell, P. & Fynewever, H. How reproducible are dynamic heterogeneities in a supercooled liquid ? *Phys. Rev. Lett.* **93**, 135701–135704 (2004).
- [147] Widmer-Cooper, A. & Harrowell, P. Predicting the long-time dynamic heterogeneity in a supercooled liquid on the basis of short-time heterogeneities. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 185701 (2006).
- [148] Ediger, M. D., Angell, C. A. & Nagel, S. R. Supercooled liquids and glasses. *J. Phys. Chem.* **100**, 13200 (1996).
- [149] Anglès d’Auriac, J. C., Mélin, R., Chandra, P. & Douçot, B. Spin models on non-Euclidean hyperlattices : Griffiths phases without extrinsic disorder. *J. Phys. A : Math. Gen.* **34**, 675–693 (2001).
- [150] Shima, H. & Sakaniwa, Y. The dynamic exponent of the Ising model on negatively curved surfaces. *J. Stat. Mech.* (2006).
- [151] Shima, H. & Sakaniwa, Y. Geometric effects on critical behaviours of the Ising model. *J. Phys. A : Math. Gen.* **39**, 4921–4933 (2006).
- [152] Berges, J., Tetradis, N. & Wetterich, C. Non-perturbative renormalization flow in quantum field theory and statistical physics. *Physics Reports* **363**, 223–386 (2002).
- [153] Kierlik, E., Rosinberg, M. L., Tarjus, G. & Monson, P. The pressure of a fluid confined in a disordered porous material. *J. Chem. Phys.* **103**, 4256 (1995).
- [154] Gillan, M. J. A new method of solving the liquid structure integral equations. *Molecular Physics* **38**, 1781 (1979).
- [155] Sellitto, M., Biroli, G. & Toninelli, C. Facilitated spin models on Bethe lattice : Bootstrap percolation, mode-coupling transition and glassy dynamics. *EPL* **69**, 496–502 (2005).
- [156] Toninelli, C., Biroli, G. & Fisher, D. S. Spatial structures and dynamics of kinetically constrained models of glasses. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 185504 (2004).
- [157] Toninelli, C., Biroli, G. & Fisher, D. S. Cooperative behavior of kinetically constrained lattice gas models of glassy dynamics. *J. Stat. Phys.* **120**, 167 (2005).
- [158] Margenstern, M. About an algorithmic approach to tilings p,q of the hyperbolic plane. *Journal of Universal Computer Science* **12**, 512–550 (2006).

-
- [159] Adler, J. Bootstrap percolation. *Physica A* **171**, 453–470 (1991).
- [160] Lalley, S. P. Percolation on Fuchsian groups. *Ann. Inst. Henri Poincaré* **34**, 151–177 (1998).
- [161] Lalley, S. P. Percolation clusters in hyperbolic tessellations. *GAFSA, Geom. funct. anal.* **11**, 971–1030 (2001).
- [162] Benjamini, I. & Schramm, O. Percolation in the hyperbolic plane. *Journal of the American Mathematical Society* **14**, 487–507 (2001).
- [163] Parisi, G. & Slanina, F. Loop expansion around the Bethe–Peierls approximation for lattice models. *J. Stat. Mech.* L02003 (2006).

Résumé

La frustration géométrique, ou l'impossibilité d'étendre l'ordre local d'un système pour paver l'espace, a été avancée comme une des origines possibles du ralentissement visqueux observé dans les liquides surfondus à l'approche de la transition vitreuse. Nous avons réalisé la première étude d'un modèle microscopique de liquide vitrifiable dans lequel la frustration géométrique est clairement définie et contrôlable : un système de particules monodisperses interagissant via un potentiel de type LENNARD-JONES et plongées dans le plan hyperbolique, espace de courbure négative constante. Nous avons suivi l'évolution de la structure et de la dynamique du liquide lorsque la température et la frustration (courbure) varient au moyen de simulations de Dynamique Moléculaire. Pour cela, il nous a fallu généraliser les outils et méthodes utilisés en géométrie Euclidienne, en particulier les conditions aux limites périodiques.

La frustration pouvant être contrôlée, son influence sur le ralentissement visqueux a pu être caractérisée et nous avons mis en évidence le lien direct entre fragilité, caractérisant la dépendance super-Arrhénienne en température du temps de relaxation, et frustration. La relative simplicité du modèle (mono-atomique et bi-dimensionnel) permet d'accéder à l'ordre local, à l'extension de celui-ci au travers de fonctions de corrélation appropriées ainsi que de l'identification et de la visualisation des défauts topologiques et d'étudier sa relation avec la dynamique de relaxation. L'extension de l'ordre local (hexagonal) semble contrôler le ralentissement visqueux, comme prédit par la théorie de la transition vitreuse en termes de frustration. L'étude d'une susceptibilité dynamique à quatre points nous a également permis de mettre en évidence la croissance de la longueur caractéristique liée aux hétérogénéités dynamiques lorsque la température baisse, comme observé expérimentalement dans les systèmes vitrifiables. De manière intéressante, les évolutions des deux longueurs dynamiques et structurales semblent se découpler à basse température.

Mots clés : transition vitreuse, frustration géométrique, plan hyperbolique, dynamique moléculaire, hétérogénéités dynamiques, défauts topologiques.

Abstract

Geometric frustration, i.e. the impossibility to extend the local order of a system to tile the whole space, has been proposed as a possible source of the viscous slowing down observed in supercooled liquids as they approach the glass transition. We have performed the first investigation of a microscopic model of a glassforming liquid in which geometric frustration is clearly identified and tunable : a liquid made of monodisperse particles interacting through a LENNARD-JONES potential and embedded in the hyperbolic plane, a space of constant negative curvature. We have monitored the evolution of the liquid's structure and dynamics as temperature and frustration (curvature) are varied by carrying out Molecular Dynamics simulations. To this end, we had to generalize the tools and methods used in Euclidean geometry, particularly the periodic boundary conditions.

As frustration is tunable in our model, we have been able to characterize its influence on the viscous slowing down and we have shown the direct link between fragility, characterizing the super-Arrhenius behavior in the temperature dependence of the relaxation time, and frustration. The relative simplicity of the model (monatomic, 2-dimensional system) allows one to assess the local order and its extension, via both appropriate correlation functions and the identification and visualization of the topological defects, and to study its relation to the relaxational dynamics. The extension of the local (hexagonal) order seems to control the viscous slowing down, as predicted by the frustration-based theory of the glass transition. The study of a four-point dynamical susceptibility indicates a growth of the characteristic length associated with the dynamical heterogeneities as temperature decreases, as experimentally found in glassforming systems. Interestingly, the dynamical and structural length scales seem to decouple at low temperature.

Keywords : glass transition, geometric frustration, hyperbolic plane, molecular dynamics, dynamical heterogeneities, topological defects.