



**HAL**  
open science

# Propriétés élastiques et fusion homogène d'un cristal de sphères dures

Claire A. Lemarchand

► **To cite this version:**

Claire A. Lemarchand. Propriétés élastiques et fusion homogène d'un cristal de sphères dures. Matière Molle [cond-mat.soft]. Université Paris-Diderot - Paris VII, 2012. Français. NNT : . pastel-00741157

**HAL Id: pastel-00741157**

**<https://pastel.hal.science/pastel-00741157>**

Submitted on 11 Oct 2012

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

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

UNIVERSITE PARIS DIDEROT  
(Paris 7)

**École Doctorale 518 : Matière condensée et  
Interface**

**THÈSE DE DOCTORAT**

Mis en place par l'arrêté du 07 août 2006 (a)

Discipline : Physique

présentée par

**Claire LEMARCHAND**

---

**Propriétés élastiques et fusion homogène  
d'un cristal de sphères dures**

---

dirigée par Anthony MAGGS

Soutenue le 9 octobre 2012 devant le jury composé de :

M. Daniel BONN	University of Amsterdam	rapporteur
M. Ralf EVERAERS	ENS Lyon	rapporteur
M. Jean-Baptiste FOURNIER	Université Paris Diderot	
M. Anthony MAGGS	ESPCI	directeur
M. Michael SCHINDLER	ESPCI	directeur
M. Paolo VISCO	Université Paris Diderot	



laboratoire Physico-Chimie Théorique  
ESPCI  
10 rue Vauquelin  
75231 Paris cedex 05



# Remerciements

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers mes directeurs de thèse Anthony Maggs et Michael Schindler pour leurs nombreux conseils, leur aide tant technique que théorique, leur enthousiasme et leurs encouragements tout au long de mes trois années de thèse. Je leur sais gré de la grande liberté qu'ils m'ont accordée tout autant que de leur patience, leur indulgence et l'attention particulière envers mon travail. Je mesure la chance d'avoir pu bénéficier de leurs conseils et de leurs idées éclairées.

Mon travail n'aurait pas été le même sans les nombreuses discussions que j'ai eu la chance d'avoir avec Daniel Bonn. Je le remercie également tout particulièrement pour sa lecture attentive du manuscrit de ma thèse.

Je tiens également à remercier vivement Ralf Everaers pour avoir accepté d'être rapporteur de mon manuscrit ainsi que Jean-Baptiste Fournier et Paolo Visco pour avoir fait partie du jury de ma thèse.

J'ai eu la chance de bénéficier au cours de ces trois ans de l'excellente atmosphère de travail qui règne au sein de l'UMR Gulliver. Je tiens à remercier les membres des différentes équipes, et tout spécialement Elie Raphaël, Ken Sekimoto et David Lacoste pour la gentillesse et l'attention constantes qu'ils portent aux doctorants du laboratoire. Un grand merci également à Gabriele Friedelance pour sa disponibilité et sa prévenance envers tous les membres du laboratoire.

J'ai eu un réel plaisir à effectuer mon monitorat au sein de l'équipe pédagogique de l'UFR de chimie de l'université Paris Diderot-Paris 7 : en particulier, je remercie vivement Alain Snobbert, Michel Delamar, Myriana Hemadi et Claudine Gutle ainsi que l'ensemble des enseignants et moniteurs avec qui j'ai eu la chance de travailler.

Je salue chaleureusement tous les membres de l'association *Science Ouverte*, lycéens et tuteurs, que j'ai côtoyés pendant les deux dernières années de ma thèse. Mes remerciements vont en particulier vers Hèle Montfeuillard, Julien Rastegar, Yasmine El Jaï et François Gaudel pour leur dévouement et leur gentillesse qui suscitent chez les membres de l'association l'envie de participer à l'effort collectif.

Bien entendu, je ne peux que mentionner l'ensemble des jeunes chercheurs de l'UMR Gulliver que j'ai eu l'immense plaisir de côtoyer quotidiennement pendant ces trois ans. Ce sont avant tout les doctorants, stagiaires et post-doctorants de l'équipe Physico-Chimie Théorique : Fabien, avec qui les pauses thé avaient tendance à s'éterniser en discussions multiples, Gatien, pour sa bonne humeur permanente et ses bons mots, Serge, qui, avec son année supplémentaire, faisait figure de thésard expérimenté toujours prêt à rendre service, Justine, pour son empathie naturelle et son talent dans le croquis de lapins (et de girafes!), Antoine F., pour sa fantaisie et sa gentillesse attentive, ainsi que (et dans le désordre) Falko, Jean, Michael B., Thomas, Pierre et Mahtieu. Je n'oublie pas les thésards des autres équipes qui contribuent à maintenir une excellente ambiance au sein de l'UMR : Aurélien, Clémence, Antoine B., Ismaïl, Nicolas, Anne, Bingqing, Zhenzhen, Maxime et Ziane.

Evidemment, je remercie les amis rencontrés au fur et à mesure des années d'étude et qui forment désormais une joyeuse bande : Dianette, qui me connaît désespérément bien, Solenne, Julie, Thomas et Emilie, Romain R., Ségolène, Fanny et Romain G., Xavier, Violaine, Pierre, Pauline, Adrien, Lucile, Christelle, Hugo, Corentin ainsi qu'Avin et Naïs. Tous, vous avez accompagné, de près ou de loin, les bons (et les moins bons) moments de ma thèse.

Je remercie mes parents et ma famille pour leurs encouragements, ainsi qu'Eric pour son soutien quotidien et inconditionnel.

## Résumé

Dans cette thèse théorique, les propriétés élastiques et dynamiques d'un solide sont étudiées afin de mieux comprendre les étapes qui mènent d'un cristal parfait à un système vitreux. Les expérimentateurs observent au microscope confocal des couches de verre colloïdal, pour en étudier les propriétés élastiques locales. Il est prouvé analytiquement ici que, déjà pour un cristal, l'observation d'une couche bidimensionnelle conduit à des constantes élastiques et à une relation de dispersion différentes de celles du solide tridimensionnel. Des simulations de dynamique moléculaire d'un cristal de sphères dures confirment ce résultat. De plus, il est montré numériquement que l'ajout de polydispersité dans les rayons des sphères augmente les constantes élastiques du cristal et crée des modes élastiques localisés sur les particules de mobilité extrême. Parallèlement, les propriétés élastiques et dynamiques d'un solide surchauffé sont étudiées. Un modèle minimal, de type mécanisme réactionnel, est proposé pour décrire la dynamique de la fusion homogène. Ce modèle est utilisé pour établir une approche de champ moyen qui prédit les propriétés macroscopiques des états métastable et d'équilibre. Ces prédictions sont comparées avec succès à des résultats de dynamique moléculaire. Le mécanisme réactionnel sert également à concevoir des simulations de Monte-Carlo cinétique, qui rendent compte des fluctuations et reproduisent l'existence d'une goutte critique de liquide, analogue à celles identifiées en dynamique moléculaire, sans recourir à la description des vitesses et positions des particules.

## Abstract

In this theoretical work, the elastic and dynamical properties of a solid are studied with the aim to draw the links between a perfect crystal and a glassy state. Recently, experimental groups observed a slice in a colloidal glass under a confocal microscope, in order to study its local elastic properties. This work proves analytically that, even in the case of a crystal, observing only a slice does not lead to the elastic constants and dispersion relation of the three-dimensional solid. Molecular dynamic simulations performed on a hard-sphere crystal are consistent with the analytical results. Moreover, this work shows numerical evidence that adding polydispersity in the sphere radii causes the elastic constants of the crystal to grow and create localized elastic modes correlated with the positions of the particles of largest and smallest cage. Furthermore, the elastic and dynamical properties of a superheated crystal are studied. A minimal model, in the form of a reaction-like mechanism, is



proposed to describe the dynamics of homogeneous melting. The model is used to set a mean-field approach, that predicts macroscopic properties of the metastable and equilibrium states. The predictions are successfully compared with molecular dynamics results. The minimal model is also used to design kinetic Monte Carlo simulations, that account for the fluctuations at the particle scale and reproduce the existence of a critical liquid droplet, defined in the same way as in molecular dynamics simulations, without having to resort to the full particle dynamics.

## **Mots clés**

Cristal de sphères dures, colloïdes, élasticité linéaire, modes élastiques localisés, fusion homogène, dynamique moléculaire, Monte-Carlo cinétique, mécanisme réactionnel

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>11</b>
1	Propriétés élastiques . . . . .	12
1.1	Solides colloïdaux . . . . .	12
1.2	Apport de la diffusion dynamique de la lumière . . . . .	13
1.3	Microscopie confocale . . . . .	14
1.4	Modes localisés . . . . .	16
1.5	Propriétés élastiques d'un cristal métastable . . . . .	17
2	Propriétés dynamiques . . . . .	17
2.1	Obtention de cristaux surchauffés . . . . .	18
2.2	Mécanisme de la fusion homogène à l'échelle d'une particule . . . . .	18
2.3	Notion de goutte critique . . . . .	20
<b>2</b>	<b>Elasticité dans une couche bidimensionnelle</b>	<b>23</b>
1	Théorie de l'élasticité . . . . .	25
1.1	Déformation, équation d'onde et constantes élastiques . . . . .	25
1.2	Ondes acoustiques et modes élastiques statistiques . . . . .	32
2	Etude analytique . . . . .	40
2.1	Principe de la projection . . . . .	41
2.2	Calcul exact dans un milieu isotrope effectif . . . . .	44
3	Résultats de dynamique moléculaire . . . . .	51
3.1	Caractéristiques du code de dynamique moléculaire . . . . .	51
3.2	Relations de dispersion projetées de trois à deux dimensions . . . . .	53
3.3	Relation de dispersion projetée de deux à une dimension . . . . .	58
<b>3</b>	<b>Cristaux polydispersés ou surchauffés</b>	<b>65</b>
1	Propriétés élastiques d'un cristal polydisperse . . . . .	66
1.1	Choix de la distribution des rayons . . . . .	68
1.2	Pression et constantes élastiques . . . . .	70
1.3	Modes élastiques localisés . . . . .	88

2	Propriétés élastiques d'un cristal surchauffé . . . . .	113
2.1	Différence dynamique entre les cristaux stable et surchauffé . .	114
2.2	Détermination des constantes élastiques du cristal surchauffé .	115
<b>4</b>	<b>Approches multi-échelles de la fusion</b>	<b>123</b>
1	Approche microscopique par dynamique moléculaire . . . . .	125
1.1	Paramètre d'ordre local de liaison et nature d'une particule . .	126
1.2	Paramètres d'ordre globaux et temps de fusion . . . . .	129
2	Mécanisme réactionnel . . . . .	137
3	Champ moyen et Monte-Carlo cinétique . . . . .	143
3.1	Approche de champ moyen . . . . .	144
3.2	Méthode de Monte-Carlo cinétique . . . . .	146
3.3	Lien avec le modèle de Schlögl . . . . .	148
<b>5</b>	<b>Nucléation d'une goutte critique</b>	<b>153</b>
1	Distribution bimodale du temps de fusion . . . . .	154
1.1	Simulations de Monte-Carlo cinétique . . . . .	155
1.2	Simulations de dynamique moléculaire . . . . .	156
2	Propriétés d'une goutte critique . . . . .	163
2.1	Forme de la goutte . . . . .	163
2.2	Influence des coefficients stœchiométriques limites . . . . .	167
2.3	Taille du système . . . . .	169
	<b>Conclusion</b>	<b>173</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>177</b>

# Chapitre 1

## Introduction

Considérer les systèmes vitreux en tant que solides originaux constitue une approche déjà largement développée théoriquement [73, 136, 19] ainsi qu'expérimentalement [132, 44]. Les verres ont notamment des propriétés élastiques particulières. Ils possèdent des modes élastiques localisés, contrairement aux cristaux parfaits monodisperses qui ne possèdent que des modes élastiques étendus. Par ailleurs, dans les systèmes vitreux, comme dans les cristaux, le mouvement des particules est entravé par la cage créée par les particules voisines. Cependant, dans les verres, les cages peuvent se réarranger, introduisant une dimension dynamique absente dans les cristaux parfaits à l'équilibre thermodynamique. Plusieurs références [136, 46, 26] ont souligné l'existence d'un lien entre les modes élastiques localisés identifiés dans les verres et les zones de réarrangement dynamique. Cependant, les caractéristiques de l'état vitreux sont difficiles à définir. Les polycristaux [15] et les quasicristaux [50, 53, 51], par exemple, possèdent également des modes élastiques localisés. En revanche, les propriétés de l'état cristallin sont bien mieux connues. Dans ce travail théorique, la complexité est ajoutée de manière contrôlée à partir d'un système cristallin parfait. Les propriétés élastiques et dynamiques originales qui en résultent sont étudiées, dans l'espoir de mieux comprendre les étapes qui mènent d'un cristal parfait à un système vitreux.

Afin de se rapprocher graduellement des solides désordonnés métastables, tels les verres, à partir du cristal parfait à l'équilibre thermodynamique, deux grandes voies complémentaires sont développées dans ce travail :

- les propriétés élastiques de cristaux monodisperses et polydisperses en rayon sont étudiées à l'équilibre thermodynamique,
- les propriétés dynamiques d'un cristal surchauffé sont modélisées à l'échelle d'une particule.

Pour cela, des outils analytiques et numériques sont utilisés. Les cristaux sont

décrits par l'élasticité linéaire et leurs fluctuations à l'équilibre sont supposées suivre les lois de la physique statistique. Un code de dynamique moléculaire est utilisé pour confirmer les résultats analytiques sur les cristaux monodisperses et pour étudier les propriétés élastiques des cristaux polydisperses et des cristaux métastables. Le même code de dynamique moléculaire sert de référence pour décrire les propriétés dynamiques des cristaux surchauffés. Enfin, comme la dynamique moléculaire reste une technique coûteuse en temps de calcul, des simulations de Monte-Carlo cinétique, bien adaptées à l'étude de la dynamique de processus stochastiques, sont mises en place pour modéliser la dynamique de la fusion homogène.

Dans ce chapitre introductif, les questions relatives aux propriétés élastiques des cristaux polydisperses et métastables seront d'abord motivées par des résultats expérimentaux de diffusion dynamique de la lumière et de microscopie confocale. La problématique associée aux propriétés dynamiques des cristaux surchauffés sera ensuite formulée, pour aboutir à la présentation d'approches à différentes échelles, de la dynamique particulaire à un modèle d'équations macroscopiques en passant par une dynamique stochastique.

## 1 Propriétés élastiques

### 1.1 Solides colloïdaux

Pour étudier expérimentalement les propriétés élastiques des cristaux et des solides désordonnés, les solides colloïdaux représentent un système de choix. En effet, la taille des particules, de l'ordre de  $10^{-6}$  m, dans les solides colloïdaux rend leur observation au microscope confocal possible contrairement aux verres atomiques où la longueur caractéristique est plutôt de l'ordre de  $10^{-10}$  m. Malgré cette différence, les systèmes colloïdaux ont des propriétés thermodynamiques, notamment des transitions de phase, très similaires à celles des systèmes atomiques [56, 132]. Les propriétés élastiques des solides colloïdaux sont également similaires à celles de solides atomiques maintenus sous pression. Dans les solides colloïdaux, le potentiel attractif n'est souvent pas assez fort pour retenir les particules entre elles et une pression extérieure est nécessaire pour éviter que les particules ne s'échappent. L'existence de cette pression extérieure a une influence sur les propriétés élastiques du matériau [125], qui sera prise en compte dans ce travail.

Une partie de la littérature expérimentale [44, 46] s'intéressant aux propriétés élastiques des solides colloïdaux utilise des particules de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) traitées comme des sphères dures [44, 46]. Afin que les résultats de ce

travail puissent servir à l'interprétation des résultats expérimentaux, le code de dynamique moléculaire choisi pour étudier les propriétés élastiques des cristaux modélise un cristal de sphères dures. Le choix des sphères dures a également un avantage numérique puisqu'il permet d'utiliser un code de type *event-driven*, particulièrement efficace pour simuler un système contenant de nombreuses sphères dures sur de longues durées [101].

Une autre partie de la littérature expérimentale [26] utilise des colloïdes de N-isopropylacrylamide (NIPA) dont la fraction volumique peut être contrôlée à partir de la régulation de la température dans le système. Leur potentiel n'est pas si éloigné du potentiel des sphères dures [95] et les résultats de ce chapitre devraient s'appliquer également à ce cas.

Dans la littérature, les propriétés élastiques des cristaux colloïdaux ainsi que des systèmes colloïdaux vitreux ont été analysées à l'aide de deux techniques majeures et complémentaires : la diffusion dynamique de la lumière et la microscopie confocale. L'apport de ces deux techniques est successivement présenté.

## 1.2 Apport de la diffusion dynamique de la lumière

La diffusion dynamique de la lumière rend principalement compte des propriétés élastiques homogènes à l'échelle du système entier.

Cette technique donne accès à la fonction d'autocorrélation de l'intensité lumineuse diffusée par l'échantillon [56, 27]. La fonction d'autocorrélation de l'intensité diffusée est reliée à la matrice de corrélation du déplacement  $\langle \hat{u}_i(\mathbf{K}) \hat{u}_k^*(\mathbf{K}) \rangle$ , où  $\hat{u}_i(\mathbf{K})$  est le déplacement dans la direction  $i$ , évalué pour le vecteur  $\mathbf{K}$  dans l'espace de Fourier et défini par rapport à une configuration de référence, ici le réseau cristallin parfait. Le symbole  $\langle \cdot \rangle$  représente la moyenne d'ensemble effectuée sur les fluctuations des positions des particules autour de leur position de référence. A partir de cette matrice, deux relations principales, la relation de dispersion et la densité des états propres, peuvent être définies et représentent une partie des résultats déductibles d'expériences de diffusion dynamique de la lumière.

Les fréquences  $\omega(\mathbf{K})$  sont définies comme l'inverse de la racine carrée des valeurs propres de la matrice de corrélation  $\langle \hat{u}_i(\mathbf{K}) \hat{u}_k^*(\mathbf{K}) \rangle$ . La relation de dispersion donne le comportement des fréquences  $\omega(\mathbf{K})$  en fonction de la norme  $K$  du vecteur du réseau réciproque. Dans le cas d'un cristal tridimensionnel décrit par l'élasticité linéaire, la relation de dispersion, valable dans la limite  $K \rightarrow 0$ , est :

$$\omega(\mathbf{K}) \sim K. \quad (1.1)$$

Une autre relation importante est la densité de probabilité des fréquences propres  $\omega$ . Elle est notée  $g(\omega)$  dans le manuscrit et se comporte comme :

$$g(\omega) \sim \omega^2, \quad (1.2)$$

dans le cadre de l'élasticité linéaire et dans la limite  $K \rightarrow 0$ . Les deux résultats sur la relation de dispersion et la densité d'états constituent des comportements de référence auxquels les résultats obtenus sur des systèmes plus complexes seront toujours comparés.

Puisqu'elle donne accès à la matrice de corrélation  $\langle \hat{u}_i(\mathbf{K})\hat{u}_k^*(\mathbf{K}) \rangle$ , la diffusion dynamique de la lumière permet d'obtenir les relations de dispersion et la densité d'états des cristaux colloïdaux [56]. Un des chiffres à retenir, obtenu par diffusion dynamique de la lumière, est que la vitesse de phase du son, définie comme  $c = \omega/K$ , est de l'ordre de  $10 \text{ cm.s}^{-1}$  [56] dans les cristaux colloïdaux.

La matrice de corrélation du déplacement  $\langle \hat{u}_i(\mathbf{K})\hat{u}_k^*(\mathbf{K}) \rangle$  pour un même vecteur  $\mathbf{K}$  dans l'espace de Fourier ne rend pas bien compte des hétérogénéités éventuellement présentes dans le milieu. Ces hétérogénéités spatiales ne sont visibles que dans l'espace réel. C'est en ce sens que la diffusion dynamique de la lumière ne donne pas accès aux propriétés élastiques locales du milieu.

### 1.3 Microscopie confocale

Pour tenir compte des hétérogénéités spatiales qui existent dans un cristal polydisperse en rayons ou dans des systèmes colloïdaux désordonnés, il est important de considérer la matrice de corrélation de paire  $\langle u_i(\mathbf{R})u_k(\mathbf{R}') \rangle$  dans l'espace réel. Les vecteurs  $\mathbf{R}$  et  $\mathbf{R}'$  représentent, ici, deux positions dans le réseau réel de référence. La matrice de corrélation de paire  $\langle u_i(\mathbf{R})u_k(\mathbf{R}') \rangle$  est beaucoup plus complète que la matrice de corrélation du déplacement  $\langle \hat{u}_i(\mathbf{K})\hat{u}_k^*(\mathbf{K}) \rangle$  évaluée pour un même vecteur  $\mathbf{K}$  du réseau réciproque. Mais la matrice de corrélation de paire dans l'espace réel n'est accessible expérimentalement que par une observation directe dans l'espace réel. C'est pourquoi l'observation des cristaux et des verres colloïdaux au microscope confocal est une technique développée par plusieurs équipes [64, 132, 25, 46].

A partir de la matrice de corrélation de paire  $\langle u_i(\mathbf{R})u_k(\mathbf{R}') \rangle$  dans l'espace réel, la densité d'états peut être obtenue. Elle correspond à la densité de probabilité des fréquences  $\omega$  définies comme l'inverse de la racine carrée des valeurs propres de cette matrice. Dans le cas du cristal monodisperse, où les hétérogénéités spatiales sont absentes, les densités d'états obtenues à partir des matrices de corrélation de paire  $\langle u_i(\mathbf{R})u_k(\mathbf{R}') \rangle$  dans l'espace réel ou de corrélation  $\langle \hat{u}_i(\mathbf{K})\hat{u}_k^*(\mathbf{K}) \rangle$  pour un

même vecteur  $\mathbf{K}$  dans l'espace de Fourier sont rigoureusement équivalentes. Dans ce cas, les deux grandeurs seront appelées indifféremment densités d'états. Dès qu'une hétérogénéité spatiale est présente, par contre, cette équivalence n'est plus vérifiée. Dans ce deuxième cas, le terme densité d'états sera réservé à la densité de probabilité des fréquences propres issues de la matrice de corrélation de paire dans l'espace réel. L'autre densité sera explicitement nommée comme la densité de probabilité des fréquences propres issues de la matrice de corrélation du déplacement pour un même vecteur  $\mathbf{K}$  dans l'espace de Fourier. De plus, la connaissance de la matrice de corrélation de paire  $\langle u_i(\mathbf{R})u_k(\mathbf{R}') \rangle$  permet de visualiser les modes propres élastiques dans l'espace réel et donc les zones sur lesquelles ils se localisent. Ceci est impossible à partir de la matrice de corrélation des déplacements  $\langle \hat{u}_i(\mathbf{K})\hat{u}_k^*(\mathbf{K}) \rangle$  pour un même vecteur  $\mathbf{K}$  dans l'espace de Fourier.

Observer l'échantillon au microscope confocal permet, dans l'idéal, d'accéder à la position de chaque particule à un instant donné. Le déplacement par rapport à la configuration de référence peut donc être calculé pour chaque position de référence  $\mathbf{R}$ . La moyenne d'ensemble est identifiée à une moyenne temporelle et la fonction de corrélation de paire  $\langle u_i(\mathbf{R})u_k(\mathbf{R}') \rangle$  peut être obtenue. Cependant, un microscope confocal ne peut obtenir une image tridimensionnelle de l'échantillon infiniment rapidement. L'image complète est plutôt obtenue à partir d'un balayage dans chaque direction de l'espace. A un instant donné, le microscope confocal enregistre un pixel de l'image finale. Puis à l'aide de miroirs galvanométriques tournants, il balaie l'échantillon dans les deux directions du plan afin de reconstruire l'image de la couche bidimensionnelle balayée. Ce balayage s'effectue assez rapidement et le temps d'acquisition entre deux lignes du plan est de l'ordre de  $2 \times 10^{-4}$  s pour les microscopes actuels [142]. Le balayage dans la troisième direction a lieu grâce à un objectif monté sur un quartz piézoélectrique et le temps d'acquisition entre deux plans est de l'ordre de 0,05 s pour obtenir une résolution suffisante de l'image tridimensionnelle [45]. Ces temps de délai entre l'acquisition des différentes lignes et différents plans peuvent avoir une influence sur l'interprétation de la matrice de corrélation du déplacement, s'ils sont supérieurs au temps caractéristique de corrélation du déplacement lui-même. Ce temps caractéristique peut être estimé comme le temps mis par le son pour traverser la zone balayée par le microscope confocal. Typiquement, les zones balayées possèdent un côté de  $100 \mu\text{m}$  [46]. Comme la vitesse du son est de l'ordre de  $10 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ , le temps de corrélation du déplacement est de l'ordre de  $10^{-3}$  s. Ainsi, au sein d'un plan, la vitesse de balayage est suffisante pour interpréter la matrice de corrélation du déplacement comme ayant été calculée à un instant donné. Ce n'est plus le cas pour la matrice de corrélation du déplacement



définie à trois dimensions.

Pour cette raison, plusieurs équipes préfèrent n'observer qu'une couche bidimensionnelle du solide colloïdal [64, 26, 46]. Or, l'observation des fluctuations du déplacement à deux dimensions dans un cristal tridimensionnel modifie potentiellement les propriétés élastiques observées. La question qui se pose alors est la suivante : comment interpréter correctement les données expérimentales obtenues à partir du déplacement projeté sur une couche bidimensionnelle ?

L'objet du chapitre 2 est de déterminer les propriétés élastiques effectives accessibles à partir de l'observation des corrélations du déplacement projeté sur une couche d'un cristal tridimensionnel. Dans le cadre de l'élasticité linéaire, il sera montré analytiquement, dans ce chapitre, que la relation de dispersion effective obtenue dans un cristal à partir de la matrice de corrélation des déplacements à deux dimensions se comporte comme

$$\omega \sim \sqrt{Q}, \quad (1.3)$$

où  $Q$  est la norme d'un vecteur du réseau réciproque à deux dimensions. Ce comportement est clairement différent du comportement classique à trois dimensions pour lequel  $\omega \sim K$ . Le comportement de la relation de dispersion projetée sera confirmé par des simulations de dynamique moléculaire, qui permettent d'avoir accès au déplacement à trois dimensions ou de le projeter sur une couche bidimensionnelle, dans l'espace réel ou dans l'espace de Fourier, de manière analogue aux données expérimentales. Les résultats de ce chapitre ont fait l'objet d'une publication [77].

## 1.4 Modes localisés

L'intérêt majeur de l'observation des solides colloïdaux par microscopie confocale, par rapport à leur analyse par diffusion dynamique de la lumière, est la possibilité de mettre en évidence des modes élastiques localisés dans l'espace.

Cela a été mis à profit pour montrer l'existence de modes localisés dans les systèmes colloïdaux vitreux. Ces modes localisés sont absents dans le cristal parfait monodisperse. De plus, les modes localisés existant dans les verres semblent corrélés aux zones de réarrangement dynamique également présentes dans les verres [136, 46, 26]. L'idée sous-jacente est que les zones les plus molles d'un point de vue élastique sont celles les plus susceptibles de se réarranger dynamiquement. Avant d'aller plus loin dans l'interprétation des modes localisés dans les systèmes vitreux, il est utile de savoir comment les propriétés élastiques évoluent avec l'ajout de désordre de façon contrôlée dans le cristal parfait.

Le paragraphe 1 du chapitre 3 se concentrera sur l'effet de l'ajout de polydisper-

sité en rayon sur les propriétés élastiques du cristal. La polydispersité est inévitable expérimentalement et est présente dans les systèmes colloïdaux vitreux dont les propriétés élastiques locales sont analysées dans les références [46, 26]. Le paragraphe 1 du chapitre 3 montrera qu'il existe des modes localisés dans des systèmes polydisperses encore cristallins. Dans ce cas, les modes se localisent sur les particules dont les cages créées par leurs voisines sont soit extrêmement petites, soit extrêmement grandes.

## 1.5 Propriétés élastiques d'un cristal métastable

L'intérêt pour les propriétés élastiques du cristal métastable date de 1938 [18, 17] et correspond à l'idée que la limite de stabilité thermodynamique d'un cristal correspondrait à sa limite de stabilité mécanique. Il semble cependant que ces deux limites diffèrent légèrement [65]. Néanmoins, l'idée qu'une rupture locale de la stabilité mécanique permettrait la nucléation d'une zone liquide, désordonnée, reste une hypothèse probable pour expliquer le mécanisme de la fusion homogène. Cette idée est à mettre en parallèle avec le fait que les modes élastiques mous localisés seraient à l'origine de zones de réarrangement dynamique dans les verres. La question implicite derrière ce type de corrélations est : quelles informations sur la dynamique des états métastables apporte l'étude des propriétés élastiques de ces états ?

Le paragraphe 2 du chapitre 3 s'intéressera aux propriétés élastiques globales d'un solide surchauffé, obtenu par dynamique moléculaire. La stabilité mécanique ne sera pas rompue dans les solides surchauffés étudiés. Par contre, l'importance des propriétés dynamiques dans les états métastables sera mise en évidence par le fait que, contrairement au cas d'un cristal à l'équilibre thermodynamique, les particules changent régulièrement de position de référence dans le cristal surchauffé.

Ceci amènera à étudier les propriétés dynamiques du cristal surchauffé à part entière.

## 2 Propriétés dynamiques

Dans le but de rendre compte des propriétés dynamiques des états métastables, l'accent sera mis sur le mécanisme d'évolution du cristal surchauffé vers l'état d'équilibre final majoritairement liquide.

## 2.1 Obtention de cristaux surchauffés

La fusion homogène correspond au mécanisme de fusion par lequel une goutte de liquide nucléerait au sein du solide surchauffé sans surface ou défaut précurseur. Elle s’oppose à la fusion hétérogène qui correspond à la formation de liquide au niveau des surfaces ou des défauts présents dans le cristal stable initial.

Un cristal surchauffé est difficile à obtenir expérimentalement car, lorsque le cristal est porté au-dessus de sa température de fusion, sa surface a tendance à fondre en premier, laissant intact le cristal à l’intérieur. Le mécanisme de fusion est alors hétérogène. Mais récemment des cristaux atomiques ont pu être amenés dans un état surchauffé à l’aide de lasers femtosecondes, capables de chauffer le cristal de l’intérieur et très rapidement [113, 80]. Quelques essais pour obtenir des cristaux colloïdaux tridimensionnels surchauffés ont également été tentés. Des cristaux colloïdaux formés de particules de N-isopropylacrylamide (NIPA), dont le volume est finement régulé par l’intermédiaire du contrôle de la température, peuvent être facilement amenés à une fraction volumique inférieure à la fraction volumique de fusion [3]. Mais alors, plutôt que d’observer une fusion homogène, la fusion a lieu au niveau des défauts du cristal initial, encore inévitables expérimentalement [3].

Numériquement, obtenir des cristaux surchauffés est beaucoup plus facile, car les surfaces peuvent être éliminées par l’application de conditions aux bords périodiques et car l’absence de défauts est garantie par le choix d’une condition initiale où les particules sont positionnées exactement sur le réseau cristallin. L’obtention de cristaux surchauffés, à partir du code de dynamique moléculaire utilisé dans ce travail, concerne le paragraphe 2 du chapitre 3 ainsi que les chapitres 4 et 5.

## 2.2 Mécanisme de la fusion homogène à l’échelle d’une particule

Une fois que le solide surchauffé est obtenu numériquement, ses propriétés dynamiques, notamment son évolution vers l’état d’équilibre final, peuvent être étudiées. Dans la littérature, des approches dynamiques aux échelles macroscopique et mésoscopique ont été développées pour décrire le processus de fusion homogène [75, 54, 69, 112]. L’évolution temporelle d’un paramètre d’ordre de valeur différente dans le solide surchauffé et dans le liquide à l’équilibre peut alors être suivie. A l’échelle mésoscopique, la croissance d’une goutte de liquide peut également être prédite dans le temps par ce type d’approches. C’est un atout évident pour décrire, de façon quantitative, le processus de fusion.

Par ailleurs, différents types de mécanismes ont été imaginés pour expliquer la

fusion d'un point de vue microscopique. Comme déjà mentionné, la fusion homogène pourrait être initiée par une rupture locale de la stabilité mécanique dans le cristal surchauffé [18, 17, 128]. D'autres types de mécanismes, également reliés à la définition d'un paramètre d'ordre local à l'échelle d'une particule, se sont développés : la fusion homogène pourrait, par exemple, être initiée quand le déplacement quadratique moyen des atomes dépasse une valeur seuil (théorie de Lindemann [79, 23, 33]) ou quand la concentration en défauts ponctuels dans le cristal devient trop importante [37, 38]. Ces théories fournissent des explications sur le mécanisme microscopique de la fusion homogène et certaines prédisent le point de fusion thermodynamique. Cependant, elles ne donnent pas accès à l'évolution temporelle correspondant à la transition entre le solide surchauffé et l'état d'équilibre final. A l'inverse, les approches dynamiques prédisent une évolution temporelle mais plutôt à une échelle macroscopique ou mésoscopique. Le lien avec des paramètres d'ordre locaux définis à l'échelle d'une particule n'est pas encore complètement élucidé. La question naturelle qui survient dans ce contexte est : quel serait un mécanisme minimal défini à l'échelle d'une particule et décrivant la dynamique de la fusion homogène ?

Le chapitre 4 est dédié à la mise en place d'un tel mécanisme. Le paramètre d'ordre local utilisé dans ce chapitre sera le paramètre d'ordre local de liaison [137], élaboré originellement dans le contexte de la cristallisation plutôt que de la fusion. Il est défini pour chaque particule et dépend de la position relative des particules voisines de la particule considérée. Le paramètre d'ordre local de liaison permettra d'assigner une nature, liquide ou solide, à chaque particule à un instant donné. Le mécanisme proposé dans ce chapitre se résumera à considérer l'ensemble des processus suivants :



où  $L$  désigne une particule liquide et  $S$  une particule solide. L'idée est que le changement d'état d'une particule, de solide vers liquide ou de liquide vers solide, dépend de la nature de ses proches voisins. Ce mécanisme servira à l'élaboration d'une approche de champ moyen homogène, ainsi que de simulations de Monte-Carlo cinétique (MCC). Les simulations de Monte-Carlo cinétique reproduiront la dynamique autour d'une particule de manière effective, à travers des changements d'état stochastiques. Chaque particule changera d'état avec une certaine probabilité dépendant de la nature des voisins qui l'entourent. Les simulations de Monte-Carlo cinétique seront beaucoup plus efficaces, mais aussi moins informatives à l'échelle microscopique,

que les simulations de dynamique moléculaire qui recourent à la description complète des positions et des vitesses de chaque particule. Néanmoins, les simulations de Monte-Carlo cinétique montreront un bon accord avec les simulations de dynamique moléculaire du point de vue de l'évolution temporelle du nombre de particules liquides dans le système total. Ces résultats sont regroupés dans une publication [76].

### 2.3 Notion de goutte critique

La notion de goutte critique est une notion assez simple et très intuitive qui a émergé à propos de la dynamique des transitions de phase, dont fait partie la fusion homogène. Le mécanisme microscopique qui sera développé dans le chapitre 4 donne l'occasion d'explorer cette notion d'un point de vue microscopique.

Le concept de goutte critique s'est développée avec la théorie classique de la nucléation [121, 68, 5] qui considère un système contenant une goutte de liquide au sein d'un solide. Localement, le liquide et le solide sont supposés être à l'équilibre. La théorie classique de la nucléation suppose que le potentiel thermodynamique du système dépend de la taille de la goutte sphérique de liquide à travers deux termes : un terme stabilisant qui correspond à la différence d'énergie libre volumique  $f$  entre le solide instable et le liquide stable et un terme déstabilisant relié à la tension de surface  $\gamma$  entre la goutte de liquide et le solide environnant. L'énergie libre d'un tel système s'écrit :

$$F = \gamma L^2 - fL^3, \quad (1.6)$$

où  $L$  est le rayon de la goutte sphérique de liquide dans le système. La forme de ce potentiel en fonction de la taille de la goutte est représentée sur la figure 1.1. Le potentiel possède un maximum dont l'abscisse définit la taille de la goutte critique. Même si la théorie classique de la nucléation possède des limites [117, 52, 5], elle fournit une interprétation simple d'étapes intermédiaires dans le processus de fusion.

De façon plus générale, une configuration critique peut être définie comme une configuration microscopique pour laquelle l'évolution vers l'état d'équilibre final et le retour dans un état solide ont lieu avec la même probabilité [127]. Cette définition peut être adaptée à la fois aux simulations de dynamique moléculaire et aux simulations, plus efficaces, de Monte-Carlo cinétique. Ce sera l'objet du paragraphe 1 du chapitre 5. Dans ce paragraphe, l'intérêt se portera sur la densité de probabilité du temps de fusion, qui possédera une forme particulière quand la configuration initiale pourra être qualifiée de critique.

Une fois que les configurations critiques sont définies dans les simulations de Monte-Carlo cinétique et de dynamique moléculaire, les questions suivantes se posent :

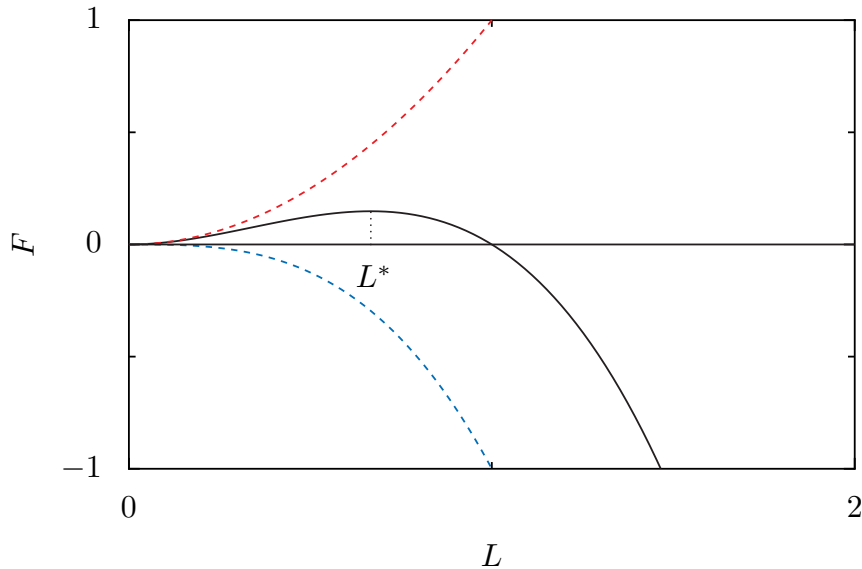


FIGURE 1.1 – Schéma de la variation de l'énergie libre  $F$  d'un système contenant une goutte de liquide dans un environnement solide en fonction de la taille  $L$  de la goutte de liquide, d'après la théorie classique de la nucléation. Les lignes rouge et bleue, constituées de traits, représentent la contribution surfacique et la contribution volumique. Le symbole  $L^*$  est placé au niveau de la taille critique.

Quelles sont les propriétés de ces configurations critiques? Jusqu'à quel point les simulations de Monte-Carlo cinétique reproduisent-elles les résultats de dynamique moléculaire?

Dans le paragraphe 2 du chapitre 5, la taille, la forme et la dépendance en fonction de la taille du système de la goutte critique seront étudiées dans les simulations de Monte-Carlo cinétique. Ces résultats seront comparés à des résultats analogues obtenus en dynamique moléculaire.

Afin de répondre aux différentes questions qui viennent d'être formulées, ce travail s'organise en quatre chapitres. Dans le chapitre 2, une étude analytique et numérique de l'effet de la projection sur les propriétés élastiques d'un cristal parfait sera menée. Les conséquences de l'ajout de polydispersité dans les rayons des sphères ainsi que de la métastabilité du cristal sur ses propriétés élastiques seront étudiées dans le chapitre 3. Dans le chapitre 4, un modèle microscopique minimal reproduisant la dynamique de la fusion homogène sera développé. Enfin, dans le dernier chapitre, les enseignements de ce modèle sur les propriétés d'une goutte de liquide en croissance ainsi que les limites d'application du modèle seront examinés.



## Chapitre 2

# Propriétés élastiques et fluctuations dans une couche bidimensionnelle d'un cristal de sphères dures

Dans le but de caractériser les solides désordonnés et les verres, des études récentes [27, 97, 26, 46] analysent l'évolution de leurs propriétés élastiques et les comparent à celles du cristal parfait. Les propriétés élastiques originales observées dans des verres colloïdaux pourraient, en effet, être reliées aux réarrangements locaux de particules également présents dans ces systèmes [136, 46, 26]. Pour avoir accès à une telle information, il est nécessaire d'obtenir les corrélations du déplacement dans l'espace réel. Ces corrélations sont déduites de l'observation des verres colloïdaux au microscope confocal. Plus précisément, de nombreux groupes expérimentaux ont étudié les propriétés élastiques de solides colloïdaux à interaction faible [141, 67, 25, 64] ou traités comme des sphères dures [45, 48] par l'observation au microscope confocal d'une couche du matériau [25, 46] ou de l'échantillon tridimensionnel entier [103]. L'observation au microscope confocal fournit l'évolution de la position de chaque particule colloïdale au cours du temps. La matrice de corrélation des déplacements des particules par rapport à une configuration de référence peut ensuite être extraite des données expérimentales. Cette matrice de fluctuation à l'équilibre est reliée aux modes propres élastiques, aux relations de dispersion [64] et à la densité d'états [44] spécifiques au matériau étudié.

Cependant, l'obtention d'une image tridimensionnelle de l'échantillon reste techniquement difficile car elle suppose que le microscope confocal réalise les images bidi-



mensionnelles de l'échantillon plus rapidement que le temps caractéristique durant lequel le déplacement des particules se décorrèle. C'est pourquoi plusieurs équipes ont choisi d'analyser les données obtenues à partir d'une couche bidimensionnelle du solide colloïdal étudié. Or, les propriétés élastiques dépendent de la dimension à laquelle elles sont observées. Peierls [94] remarque que les fluctuations dans un solide bidimensionnel doivent diverger. Par contre, les fluctuations dans une couche bidimensionnelle d'un solide tridimensionnel ne peuvent être que bornées, puisqu'elles le sont dans le solide tridimensionnel. Cette contradiction apparente donne l'idée que la relation de dispersion effective dans une couche bidimensionnelle projetée à partir d'un solide tridimensionnel a un comportement original. Ce chapitre est dédié à la mise en évidence de ce comportement dans le cas simple d'un solide cristallin. Le choix du solide cristallin, dans lequel les propriétés élastiques tridimensionnelles sont déjà connues, permet d'isoler l'effet de la projection sur les propriétés élastiques du solide. Il aurait été plus difficile de caractériser cet effet dans un solide désordonné ou un verre dans lequel les propriétés élastiques sont affectées de manière non contrôlée par le désordre. De plus, si un comportement inattendu est présent dans le solide cristallin du fait de la projection vers un espace de dimension inférieure, ce comportement, même s'il est observé expérimentalement pour des solides désordonnés ou des verres, ne peut être interprété comme caractéristique de ces derniers.

Afin d'explicitier l'effet de la projection sur les propriétés élastiques d'un solide cristallin de symétrie cubique, une approche isotrope effective est utilisée dans ce chapitre. Cela permet d'obtenir une expression analytique générale pour les relations de dispersion associées à la couche bidimensionnelle. Les constantes élastiques effectives à deux dimensions peuvent alors être reliées aux constantes élastiques réelles à trois dimensions. Afin de tester la validité de l'approche analytique, des simulations de dynamique moléculaire sont menées sur un cristal de sphères dures de symétrie cubique à faces centrées (CFC). L'approche numérique donne accès aux mêmes données que celles obtenues expérimentalement, c'est-à-dire la position de chaque particule en fonction du temps.

Dans un premier temps, les enseignements de la théorie de l'élasticité utiles au propos seront rappelés. Dans un deuxième temps, la démarche analytique suivie pour déterminer l'effet de la projection sur les propriétés élastiques sera explicitée. Dans un dernier temps, les résultats obtenus par dynamique moléculaire seront comparés aux prévisions analytiques.

# 1 Théorie de l'élasticité

La théorie de l'élasticité permet d'accéder aux constantes élastiques, mais aussi aux ondes acoustiques et aux relations de dispersion régissant un solide [74]. Les propriétés élastiques de nombreux matériaux, en particulier celles des sphères dures, ont été largement étudiées [116, 40, 34, 99]. Le but de ce paragraphe est de rappeler les principaux outils développés dans le cadre de la théorie de l'élasticité et nécessaires à ce chapitre.

## 1.1 Tenseur de déformation, équation d'onde et constantes élastiques

Le point de départ de la théorie de l'élasticité est de considérer que le solide, décrit comme un milieu continu, possède une configuration de référence par essence non déformée. Les déformations appliquées à ce solide sont quantifiées par rapport à la configuration de référence. Quelques définitions géométriques sont d'abord utiles.

### 1.1.1 Variables géométriques

La position d'un élément de volume dans la configuration de référence est représentée par le vecteur  $\mathbf{R}$ . Par contraste, la position d'un élément de volume dans une configuration déformée est représentée par le vecteur  $\mathbf{r}$ . Dans la suite, seul le cas d'une déformation homogène sera considéré. Il existe alors une relation linéaire entre les positions dans la configuration de référence et celles dans la configuration déformée :

$$r_i(\mathbf{R}) = \sum_j \alpha_{ij} R_j, \quad (2.1)$$

où  $i$  et  $j$  sont les directions de l'espace à trois dimensions. Pour une déformation homogène, la matrice  $\alpha_{ij}$  est indépendante de la position  $\mathbf{R}$  considérée. Comme le milieu est continu, la matrice  $\alpha_{ij}$  peut aussi être définie comme la dérivée de la position dans la configuration déformée par rapport à celle dans la configuration de référence :  $\alpha_{ij} = \partial r_i / \partial R_j$ . La matrice  $\alpha_{ij}$  permet, de plus, de faire le lien entre le volume de la configuration de référence et celui de la configuration déformée :

$$\frac{V(\mathbf{r})}{V^0} = \det[\alpha_{ij}], \quad (2.2)$$

où  $\det[\alpha_{ij}]$  est le déterminant de la matrice  $\alpha_{ij}$  et  $V^0$  le volume de la configuration de référence. Une autre grandeur utile est le déplacement  $\mathbf{u}(\mathbf{R})$  entre la position

déformée et la position de référence :

$$u_i(\mathbf{R}) = r_i(\mathbf{R}) - R_i. \quad (2.3)$$

Les dérivées  $u_{ij}(\mathbf{R})$  du déplacement sont définies par :

$$u_{ij}(\mathbf{R}) = \frac{\partial u_i}{\partial R_j}. \quad (2.4)$$

Notons qu'il existe un lien évident entre les matrices  $u_{ij}$  et  $\alpha_{ij}$  [125] :

$$\alpha_{ij} = \delta_{ij} + u_{ij}(\mathbf{R}),$$

si bien que dans le cas d'une déformation homogène, les dérivées  $u_{ij}(\mathbf{R})$  ne dépendent pas de  $\mathbf{R}$ . Enfin, il est utile de définir le tenseur de déformation  $\eta_{ij}$  par :

$$\eta_{ij} = \frac{1}{2} \left( u_{ij} + u_{ji} + \sum_k u_{ki} u_{kj} \right). \quad (2.5)$$

Ce tenseur a l'avantage d'être symétrique contrairement aux matrices  $\alpha_{ij}$  et  $u_{ij}$ . Il peut être interprété comme le tenseur utile à l'expression de la distance entre la position  $\mathbf{r}$  et l'origine du repère dans la configuration déformée en fonction de cette distance dans la configuration de référence :

$$\|\mathbf{r}\|^2 - \|\mathbf{R}\|^2 = 2 \sum_{ij} \eta_{ij} R_i R_j. \quad (2.6)$$

Le tenseur de déformation  $\eta_{ij}$  est également relié à la matrice  $\alpha_{ij}$  par l'équation suivante :

$$\eta_{ij} = \frac{1}{2} \left( \sum_k \alpha_{ki} \alpha_{kj} - \delta_{ij} \right). \quad (2.7)$$

### 1.1.2 Lien entre mécanique et thermodynamique dans le cadre de l'élasticité linéaire

Les variables définies jusqu'ici sont des outils géométriques. Physiquement, le système macroscopique peut être décrit par les lois de la mécanique et plus généralement par la thermodynamique. Les outils géométriques précédemment établis fournissent un cadre formel dans lequel les variables géométriques et thermodynamiques peuvent être reliées.

En particulier, les définitions mécanique et thermodynamique du tenseur des contraintes s'accordent. Le tenseur des contraintes mécaniques  $\sigma_{ij}$  intervient dans

l'équation du mouvement d'un solide de masse volumique  $\rho$  :

$$\rho \ddot{\mathbf{r}}_i = \sum_j \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial r_j}(\eta), \quad (2.8)$$

où  $\ddot{\mathbf{r}}$  est la dérivée temporelle seconde de la position dans le solide soumis à une déformation quelconque  $\eta$ . La variable  $\sum_j \partial \sigma_{ij} / \partial r_j$  est la densité volumique des forces s'appliquant sur le solide dans la direction  $i$ . Elle dépend notamment de la déformation  $\eta$  appliquée au système. Parallèlement, le tenseur des contraintes peut être défini dans un système à l'équilibre maintenu à la température  $T$ , de tenseur de déformation  $\eta_{ij}$  connu et de nombre de particules  $N$  constant par [31, p. 311] :

$$\sigma_{ij}(\eta) = \frac{1}{V(\eta)} \sum_{kl} \alpha_{ik} \alpha_{jl} \frac{\partial F}{\partial \eta_{kl}}(\eta), \quad (2.9)$$

où la matrice  $\alpha_{ij}$  permet de passer de la configuration de référence connue  $\mathbf{R}$  à la configuration déformée  $\mathbf{r}$  et où  $F$  est l'énergie libre du système à l'équilibre. Toutes les propriétés macroscopiques du système décrit ici dépendent de la température  $T$ , du tenseur de déformation  $\eta_{ij}$  et du nombre total  $N$  de particules. Pour plus de clarté, seule la dépendance avec le tenseur de déformation est mise en avant dans l'équation précédente. L'expression la plus souvent utilisée pour le tenseur des contraintes thermodynamiques est celle valable à déformation nulle *i.e.*  $\eta_{ij} = 0$ , qui donne :

$$\sigma_{ij}^0 = \frac{1}{V^0} \frac{\partial F}{\partial \eta_{ij}}(\eta = 0). \quad (2.10)$$

La suite du paragraphe vise à expliciter le lien entre les deux définitions (2.8) et (2.9) du tenseur des contraintes.

On considère un solide dans une configuration déformée  $\mathbf{r}$  par rapport à une configuration de référence  $\mathbf{R}$  et associée à un tenseur de déformation  $\eta_{ij}$  et à un tenseur de la dérivée des déplacements  $u_{ij}$ . Le lien entre les deux définitions du tenseur des contraintes  $\sigma_{ij}$  peut se faire en calculant le travail mécanique reçu par le solide soumis à une déformation homogène infinitésimale de  $\mathbf{r}$  à  $\mathbf{r} + \Delta \mathbf{r}$  [31, p. 310]. Comme la déformation est homogène et infinitésimale, le tenseur de la dérivée des déplacements  $\Delta u_{ij}$  associé à cette déformation est défini par

$$\Delta r_i = \Delta u_{ij} r_j. \quad (2.11)$$

C'est le tenseur de déformation dont la configuration de référence est  $\mathbf{r}$  et la configuration déformée  $\mathbf{r} + \Delta\mathbf{r}$ . Le tenseur total  $u_{ij} + \Delta u_{ij}$  a pour configuration de référence  $\mathbf{R}$  et pour configuration déformée  $\mathbf{r} + \Delta\mathbf{r}$ . Le travail des forces de pression s'appliquant sur la surface  $\mathbf{s}$  de la configuration  $\mathbf{r}$  lors du déplacement  $\Delta r_i$  est :

$$\Delta W = \sum_{ij} \oint_{\mathbf{s}} ds_j \sigma_{ij}(\eta) \Delta r_i. \quad (2.12)$$

Le tenseur des contraintes  $\sigma_{ij}(\eta)$  utilisé dans l'équation précédente est évalué dans la configuration déformée. Comme la déformation  $\eta$  est homogène, le tenseur des contraintes ne dépend pas de la position à laquelle il est évalué et est considéré comme vis-à-vis de l'intégrale sur la surface. D'après l'équation (2.11) et le théorème de Green-Ostrogradski, le travail des forces pressantes s'écrit :

$$\Delta W = \sum_{ijk} \oint_{\mathbf{s}} ds_j \sigma_{ij} \Delta u_{ik} r_k = \sum_{ij} \int_{\tau} d\tau \sigma_{ij} \Delta u_{ij} = \sum_{ij} \sigma_{ij} \Delta u_{ij} V(\mathbf{r}), \quad (2.13)$$

où  $d\tau$  désigne un élément de volume dans la configuration  $\mathbf{r}$ . Pour faire apparaître le tenseur de déformation symétrique  $\eta_{ij}$  dans l'expression du travail, il est nécessaire de faire appel à la matrice  $\gamma_{ij}$ , inverse de la matrice  $\alpha_{ij}$  définie dans l'équation (2.1). Elle permet le passage de la configuration de référence  $\mathbf{R}$  à la configuration déformée  $\mathbf{r}$ . Il vient [31, p. 310] :

$$\Delta W = \sum_{ijmn} \gamma_{mi} \gamma_{nj} V(\mathbf{r}) \sigma_{ij} \Delta \eta_{mn}. \quad (2.14)$$

Ce résultat est analogue à l'expression  $dW = -PdV$  obtenue pour le travail d'un solide soumis à une transformation infinitésimale de volume. Ainsi, l'énergie libre  $F$  du système s'exprime comme :

$$dF = -SdT + V(\mathbf{r}) \sum_{ijmn} \gamma_{mi} \gamma_{nj} \sigma_{ij}(\mathbf{r}) d\eta_{mn}, \quad (2.15)$$

où  $S$  est l'entropie. Cette dernière expression justifie la définition thermodynamique (2.9) du tenseur des contraintes et est obtenue à partir du travail associé au tenseur des contraintes mécaniques.

### 1.1.3 Définition des constantes élastiques

Une fois que la thermodynamique de l'élasticité est établie, toutes les constantes élastiques peuvent être définies. Une des premières choses à remarquer est qu'il existe trois sortes de constantes élastiques : les *modules élastiques* au sens strict notés  $C_{ijkl}$ , les *coefficients contrainte-déformation* notés  $B_{ijkl}$  et les *coefficients de propagation*

notés  $A_{ijkl}$ . Dans ce travail, les constantes élastiques seront définies dans l'ensemble canonique, à température constante. Elle peuvent être définies de manière analogue à entropie constante [125], mais ce cas ne sera pas utilisé dans la suite et n'est donc pas développé.

Les modules élastiques  $C_{ijkl}$  proviennent du développement de l'énergie libre autour d'une configuration de référence :

$$F(\mathbf{R}, \eta_{ij}, T, N) = F^0 + V^0 \sum_{ij} \sigma_{ij}^0 \eta_{ij} + \frac{1}{2} V^0 \sum_{ijkl} C_{ijkl} \eta_{ij} \eta_{kl} + o(\eta^2), \quad (2.16)$$

où la dépendance de  $F$  en fonction de la configuration de référence  $\mathbf{R}$  choisie, de la déformation  $\eta_{ij}$ , de la température  $T$  et du nombre  $N$  de particules est mise en avant. Dans l'équation (2.16),  $F^0 = F(\mathbf{R}, 0, T, N)$  est l'énergie libre à déformation nulle,  $V^0$  est le volume à déformation nulle et enfin  $\sigma_{ij}^0$  est le tenseur des contraintes à déformation nulle. Ainsi les modules élastiques se définissent comme les composantes d'un tenseur de rang 4 :

$$C_{ijkl} = \frac{1}{V^0} \frac{\partial^2 F}{\partial \eta_{ij} \partial \eta_{kl}} (\eta = 0) \quad (2.17)$$

et sont évalués à déformation nulle. Les modules élastiques ont une symétrie de Voigt, imposée par la symétrie du tenseur de déformation et la commutativité du produit dans le développement autour des petites déformations :

$$C_{ijkl} = C_{jikl} = C_{klij}. \quad (2.18)$$

De plus, ce tenseur de rang 4 hérite de la symétrie du solide. Si le solide est isotrope, les composantes de ce tenseur sont paramétrées par deux coefficients de Lamé uniquement [74, 126]. Ces coefficients sont généralement notés  $\lambda$  et  $\mu$  :  $\lambda$  est le module de compressibilité et  $\mu$  est le module de cisaillement. Ils vérifient les équations suivantes :

$$\begin{aligned} \lambda &= C_{1122} = C_{12} \\ \mu &= C_{1212} = C_{44}. \end{aligned} \quad (2.19)$$

Le troisième membre dans les deux égalités de l'équation (2.19) est écrit suivant la notation de Voigt. Celle-ci réduit les indices du tenseur de rang 4 en dimension 3 à ceux d'un tenseur de rang 2 en dimension 6 en suivant les symétries énoncées dans

l'équation (2.18) et selon les règles suivantes :

$$\begin{aligned}
11 &\rightarrow 1 \\
22 &\rightarrow 2 \\
33 &\rightarrow 3 \\
12 \text{ ou } 21 &\rightarrow 4 \\
13 \text{ ou } 31 &\rightarrow 5 \\
23 \text{ ou } 32 &\rightarrow 6.
\end{aligned} \tag{2.20}$$

Dans un cristal de symétrie cubique, les modules élastiques sont paramétrés par 3 coefficients de Lamé  $\lambda$ ,  $\mu$  et  $\nu$ . Le coefficient  $\nu$  est appelé module d'anisotropie. Les coefficients de Lamé vérifient les équations suivantes dans le cas cubique :

$$\lambda = C_{12} \tag{2.21}$$

$$\mu = C_{44} \tag{2.22}$$

$$\lambda + 2\mu + \nu = C_{11}. \tag{2.23}$$

Les modules élastiques  $C_{ijkl}$  ne sont pas à proprement parler les coefficients faisant le lien entre contrainte et déformation. Ces derniers, notés  $B_{ijkl}$ , sont plutôt définis comme la dérivée du tenseur des contraintes de l'équation (2.9) par rapport à la déformation et pris à déformation nulle :

$$B_{ijkl} = \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial \eta_{kl}}(\eta = 0). \tag{2.24}$$

Dans le cas général, les coefficients  $C_{ijkl}$  et  $B_{ijkl}$  sont distincts. On peut montrer que les constantes élastiques  $C_{ijkl}$  et  $B_{ijkl}$  ne sont égales que si le tenseur des contraintes à déformation nulle est lui-même nul [125, p. 21]. Le cas d'un tenseur des contraintes isotrope, à déformation nulle, telle que  $\sigma_{ij}^0 = -P^0 \delta_{ij}$  où  $P^0$  est la pression à déformation nulle, est d'un intérêt particulier pour la suite. Dans ce cas, les coefficients contrainte-déformation sont reliés aux modules élastiques par l'équation suivante :

$$B_{ijkl} = -P^0(\delta_{jl}\delta_{ik} + \delta_{il}\delta_{jk} - \delta_{ij}\delta_{kl}) + C_{ijkl}. \tag{2.25}$$

Ils possèdent alors une symétrie de Voigt complète.

Le troisième type de constantes élastiques appelé coefficients de propagation et

noté  $A_{ijkl}$  est défini par [31, 61] :

$$A_{ijkl} = \frac{1}{V^0} \frac{\partial^2 F}{\partial u_{ij} \partial u_{kl}}(\mathbf{R}). \quad (2.26)$$

Ces coefficients sont retrouvés dans le développement de l'énergie libre autour de  $u_{ij} = 0$  :

$$F(\mathbf{R}, u_{ij}, T, N) = F^0 + V^0 \sum_{ij} \sigma_{ij}^0 u_{ij} + \frac{1}{2} V^0 \sum_{ijkl} A_{ijkl} u_{ij} u_{kl} + o(u^2). \quad (2.27)$$

Le nom *coefficient de propagation* vient du fait que ces coefficients permettent de ré-exprimer simplement l'équation du mouvement (2.8) pour donner l'équation d'onde isotherme [31][125, p 33] :

$$\rho^0 \ddot{r}_i = \sum_{jkl} A_{ijkl} \frac{\partial^2 r_k}{\partial R_j \partial R_l}, \quad (2.28)$$

où  $\rho^0$  est la densité dans la configuration de référence. Dans le cas général, les coefficients de propagation ne possède pas la symétrie de Voigt. Ce n'est vrai que si le tenseur des contraintes à déformation nulle est lui-même nul. Il est possible d'exprimer ces coefficients en fonction des modules élastiques  $C_{ijkl}$ . Dans le cas simple d'une pression extérieure isotrope à déformation nulle, on a :

$$A_{ijkl} = -P^0 \delta_{jl} \delta_{ik} + C_{ijkl}. \quad (2.29)$$

Dans ce cas, la relation suivante entre les coefficients contrainte-déformation  $B_{ijkl}$  et les coefficients de propagation  $A_{ijkl}$  est vraie :

$$A_{ijkl} + A_{ilkj} = B_{ijkl} + B_{ilkj}. \quad (2.30)$$

La théorie de l'élasticité permet donc de faire le lien entre mécanique et thermodynamique dans le cadre de la déformation homogène d'un solide. L'équation d'onde établie dans l'équation (2.28) donne naissance à des ondes acoustiques. Parallèlement, des modes élastiques statistiques peuvent être extraits des fluctuations du système à l'équilibre thermodynamique. L'objet du paragraphe suivant est de montrer l'analogie mathématique entre ondes acoustiques et modes statistiques tout en les distinguant d'un point de vue physique.



## 1.2 Ondes acoustiques et modes élastiques statistiques

### 1.2.1 Ondes acoustiques

Afin d'obtenir l'expression analytique des ondes acoustiques, il est utile de reformuler l'équation d'onde (2.28), exprimée en fonction de la position  $\mathbf{r}$ , en fonction du déplacement  $\mathbf{u}(\mathbf{R})$  :

$$\rho^0 \ddot{u}_i = \sum_{jkl} A_{ijkl} \frac{\partial^2 u_k}{\partial R_j \partial R_l}. \quad (2.31)$$

Les ondes acoustiques sont les solutions de cette équation. Elles sont supposées être de la forme :

$$u_i(\mathbf{R}, \mathbf{t}) = w_i e^{i(\mathbf{K} \cdot \mathbf{R} - \omega t)}, \quad (2.32)$$

où  $\omega$  est la fréquence de l'onde,  $\mathbf{K}$  le vecteur d'onde et  $\mathbf{w}$  la direction de propagation. En substituant cette forme de la solution dans l'équation d'onde (2.31), on trouve :

$$\rho^0 \omega^2 w_i = \sum_k \sum_{jl} A_{ijkl} K_j K_l w_k. \quad (2.33)$$

La matrice de propagation  $\hat{D}_{ik}(\mathbf{K})$  est définie par :

$$\hat{D}_{ik}(\mathbf{K}) = \sum_{jl} A_{ijkl} K_j K_l, \quad (2.34)$$

et régit les valeurs de la fréquence  $\omega$  et de la direction de propagation  $\mathbf{w}$  des ondes acoustiques. Dans le cas d'une pression extérieure isotrope, les coefficients contrainte-déformation  $B_{ijkl}$  possèdent la symétrie de Voigt complète. En utilisant, de plus, l'équation (2.30), qui relie les coefficients de propagation  $A_{ijkl}$  aux coefficients contrainte-déformation  $B_{ijkl}$ , il vient :

$$\hat{D}_{ik}(\mathbf{K}) = \sum_{jl} A_{ijkl} K_j K_l, \quad (2.35)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{jl} (A_{ijkl} + A_{ilkj}) K_j K_l, \text{ par les propriétés de la somme,} \quad (2.36)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{jl} (B_{ijkl} + B_{ilkj}) K_j K_l, \text{ par l'équation (2.30),} \quad (2.37)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{jl} (B_{ijkl} + B_{kjil}) K_j K_l, \text{ par la symétrie de Voigt de } B, \quad (2.38)$$

$$= \hat{D}_{ki}(\mathbf{K}). \quad (2.39)$$

La matrice de propagation  $\hat{D}_{ik}(\mathbf{K})$  est donc réelle, symétrique et de dimension  $3 \times 3$ . Elle possède trois valeurs propres réelles et trois vecteurs propres orthonormés. Cela permet de réécrire l'équation (2.33) sous la forme d'une équation aux valeurs propres :

$$\rho^0 \omega^2 w_i = \sum_k \hat{D}_{ik}(\mathbf{K}) w_k. \quad (2.40)$$

La variable  $\rho^0 \omega^2$  est une des valeurs propres de la matrice de propagation  $\hat{D}_{ik}(\mathbf{K})$  et la direction de propagation  $\mathbf{w}$  est un de ses vecteurs propres. Pour chaque vecteur d'onde  $\mathbf{K}$ , il existe donc trois fréquences propres  $\omega$  associées chacune à une direction de propagation  $\mathbf{w}$ . Les trois directions de propagation sont orthogonales, une est longitudinale et les deux autres sont transversales. Du fait de l'expression de la matrice de propagation  $\hat{D}_{ik}(\mathbf{K})$  en fonction du vecteur d'onde  $\mathbf{K}$  (équation (2.34)), les fréquences propres  $\omega$  sont reliées au vecteur d'onde  $\mathbf{K}$  par la relation de dispersion suivante :

$$\omega^2 \sim \|K\|^2, \quad (2.41)$$

où  $\|\cdot\|$  représente la norme vectorielle. Ce comportement caractéristique est qualifié de comportement de Debye. La relation de dispersion linéaire entre  $\omega$  et  $\|K\|$  est illustrée sur la figure 2.1, obtenue à l'aide des simulations de dynamique moléculaire par une méthode qui sera expliquée dans la suite de ce chapitre. Cette figure montre, de plus, que la relation de dispersion n'est valable que dans la limite où  $\|K\|$  tend vers zéro, c'est-à-dire quand  $\omega$  tend vers zéro. Au-delà, la norme  $\|K\|$  prend des valeurs plus élevées, l'« échelle d'observation » est plus petite et la matrice de propagation  $\hat{D}_{ik}(\mathbf{K})$  devient sensible à l'hétérogénéité du cristal, constitué de particules dans les simulations de dynamique moléculaire. Autrement dit, l'hypothèse d'une déformation homogène à cette échelle ne tient plus et les coefficients de propagation  $A_{ijkl}$  sont susceptibles de dépendre de  $\mathbf{K}$ . Cela explique la déviation du comportement  $\omega \sim K$  observée sur la figure 2.1. Dans la limite où  $\|K\|$  tend vers zéro, par contre, le rapport  $\omega/\|K\|$  est constant et définit la vitesse de phase  $c$  du son.

La densité de probabilité des fréquences propres  $\omega$  peut également être étudiée dans le cadre de l'élasticité linéaire homogène. Cette densité d'états  $g(\omega)$  est définie par [4] :

$$g(\omega) = \int \frac{d\mathbf{K}}{(2\pi)^3} \delta(\omega - \omega(\mathbf{K})), \quad (2.42)$$

où  $\delta$  est la distribution de Dirac. D'après la relation de dispersion  $\omega(\mathbf{K}) = c\|K\|$ , où  $c$  est la vitesse de phase du son, il vient :

$$g(\omega) = \frac{3}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{c^3}. \quad (2.43)$$

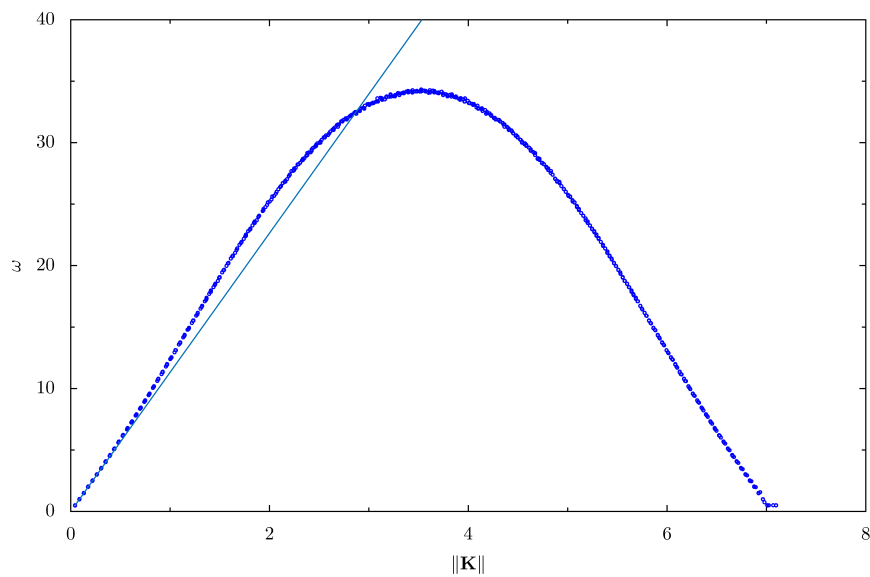


FIGURE 2.1 – Relation de dispersion à trois dimensions dans un cristal de symétrie cubique à faces centrées, constitué de  $N = 4\,147\,200$  sphères dures à la fraction volumique  $\phi = 0,57$ . Les symboles représentent les données issues de simulations de dynamique moléculaire et correspondent à la relation de dispersion longitudinale dans la direction  $[111]$  dans la base cubique. La ligne bleue continue représente la relation de dispersion analytique issue de la théorie de l'élasticité linéaire dans le cadre des déformations homogènes.

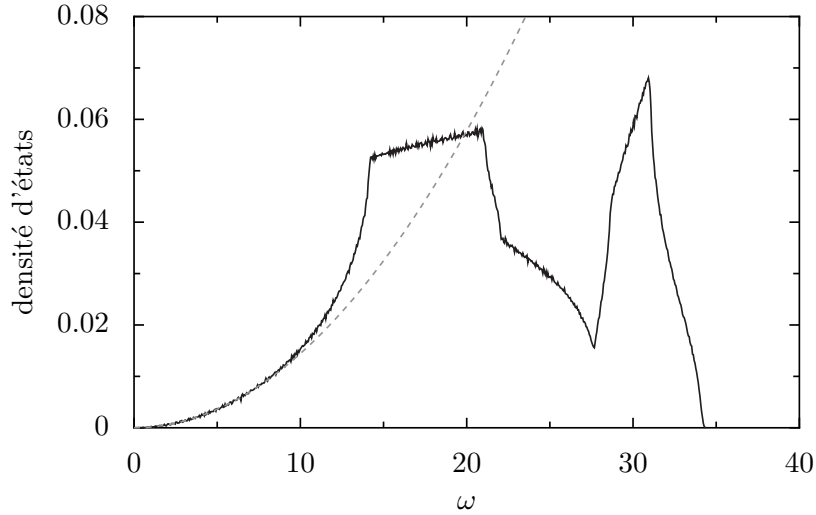


FIGURE 2.2 – Densité des états propres élastiques dans un cristal de symétrie cubique à faces centrées, constitué de  $N = 4147200$  sphères dures à la fraction volumique  $\phi = 0,57$ . La ligne continue représente les données issues de simulations de dynamique moléculaire. La ligne pointillée représente la branche  $g(\omega) \sim \omega^2$ .

La densité des états propres obtenue par dynamique moléculaire est représentée sur la figure 2.2. La branche se comportant comme  $g(\omega) \sim \omega^2$  est visible pour les valeurs faibles de  $\omega$ , c'est-à-dire dans la limite où  $\|K\|$  tend vers zéro.

Ainsi, les ondes acoustiques sont les ondes planes de la forme (2.32) se propageant dans un solide élastique macroscopique. Leur fréquence et leur direction de propagation sont déduites de la matrice de propagation  $\hat{D}(\mathbf{K})$ . Leur fréquence est liée à la norme du vecteur d'onde par la relation de dispersion (2.41). Parallèlement, dans un système à l'équilibre thermodynamique, dans lequel aucune onde ne se propage, il est possible d'exprimer la même matrice de propagation  $\hat{D}(\mathbf{K})$  en fonction des corrélations moyennes du vecteur de déplacement  $\mathbf{u}$ . Cela conduit aux modes élastiques statistiques.

### 1.2.2 Modes élastiques statistiques

Afin de retrouver l'expression de la matrice de propagation dans le cadre de la thermodynamique d'équilibre, il est d'abord utile d'explicitier l'énergie potentielle élastique, puis de passer à une description discrète du système.

L'équation d'onde isotherme (2.31) exprimée en fonction du déplacement  $\mathbf{u}(\mathbf{R})$  permet d'obtenir l'expression de l'énergie potentielle élastique :

$$U = \frac{1}{2} \int d\mathbf{R} \sum_{ijkl} A_{ijkl} u_{ij}(\mathbf{R}) u_{kl}(\mathbf{R}). \quad (2.44)$$

La dérivée fonctionnelle de cette énergie potentielle par rapport au déplacement  $\mathbf{u}$ , fonction de la configuration de référence  $\mathbf{R}$ , redonne la force de rappel élastique présente dans le membre de droite de l'équation d'onde.

Dans un système thermodynamique contenant  $N$  particules à température  $T$  et volume  $V$  constants, l'énergie potentielle élastique (2.44) est supposée régir l'interaction entre particules dans le cadre de l'approximation harmonique. La discrétisation du système nécessite quelques explications supplémentaires. La configuration de référence est considérée ici comme cristalline et tridimensionnelle. De plus, le système est prolongé par des conditions aux bords périodiques. La forme de la boîte périodique est adaptée à la périodicité du cristal. Ainsi un seul réseau de Bravais est défini. Les trois vecteurs de maille de ce réseau sont notés  $\mathbf{a}^1$ ,  $\mathbf{a}^2$  et  $\mathbf{a}^3$ . La boîte périodique adaptée à la maille du cristal est représentée sur la figure 2.3 dans le cas d'un cristal cubique à faces centrées. Le volume  $v_m$  de la maille élémentaire est égal à  $v_m = \mathbf{a}^1 \cdot (\mathbf{a}^2 \wedge \mathbf{a}^3)$ . Les particules sont identifiées à leur position dans la configuration de référence, c'est-à-dire sur le réseau. Le nombre total de particules dans chaque direction  $\mathbf{a}^1$ ,  $\mathbf{a}^2$  et  $\mathbf{a}^3$  est noté  $N_1$ ,  $N_2$  et  $N_3$ , si bien que le nombre total de particules vaut  $N = N_1 N_2 N_3$ . Les positions des particules sur le réseau de référence s'écrivent :

$$\mathbf{R} = \sum_{i=1}^3 n_i \mathbf{a}^i, \quad \text{pour } n_i \in \mathbb{N}, \quad 0 \leq n_i < N_i. \quad (2.45)$$

L'énergie potentielle discrète s'écrit alors :

$$U = \frac{1}{2} v_m \sum_{\mathbf{R}} \sum_{ijkl} A_{ijkl} u_{ij}(\mathbf{R}) u_{kl}(\mathbf{R}), \quad (2.46)$$

où  $\mathbf{R}$  est une particule connue dans la configuration de référence. La transformée de Fourier discrète suivante est définie, pour une fonction  $u_i(\mathbf{R})$  quelconque, par :

$$\hat{u}_i(\mathbf{K}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}} u_i(\mathbf{R}), \quad (2.47)$$

$$u_i(\mathbf{R}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}} \hat{u}_i(\mathbf{K}), \quad (2.48)$$

où  $\mathbf{K}$  est un vecteur du réseau réciproque de référence. Les vecteurs de base du réseau réciproque sont notés  $\mathbf{b}_1$ ,  $\mathbf{b}_2$  et  $\mathbf{b}_3$  et définis tels que  $\mathbf{a}^i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$ . Les vecteurs  $\mathbf{K}$  peuvent donc s'écrire comme

$$\mathbf{K} = \sum_{i=1}^3 \frac{m_i}{N_i} \mathbf{b}_i, \quad \text{pour } m_i \in \mathbb{N}, \quad 0 \leq m_i < N_i. \quad (2.49)$$

Les égalités suivantes sur les transformées de Fourier discrète seront utilisées :

$$u_{ij}(\mathbf{R}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{K}} iK_j e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} \hat{u}_i(\mathbf{K}), \quad (2.50)$$

$$\hat{u}_{ij}^*(\mathbf{K}) = \hat{u}_{ij}(-\mathbf{K}), \quad (2.51)$$

où l'exposant \* représente le complexe conjugué. Grâce à cela, l'énergie potentielle  $U$  peut être reformulée :

$$U = \frac{1}{2} v_m \frac{1}{N^2} \sum_{\mathbf{R}} \sum_{ijkl} A_{ijkl} \sum_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} K_j \hat{u}_i(\mathbf{K}) \sum_{\mathbf{K}'} e^{-i\mathbf{K}'\cdot\mathbf{R}} K'_l \hat{u}_k^*(\mathbf{K}'). \quad (2.52)$$

Par ailleurs, on a :

$$\sum_{\mathbf{R}} e^{i(\mathbf{K}-\mathbf{K}')\cdot\mathbf{R}} = N \delta_{\mathbf{K},\mathbf{K}'}, \quad (2.53)$$

et l'énergie potentielle devient :

$$U = \frac{1}{2} \frac{v_m}{N} \sum_{\mathbf{K}} \sum_{ik} \hat{D}_{ik}(\mathbf{K}) \hat{u}_i(\mathbf{K}) \hat{u}_k(-\mathbf{K}), \quad (2.54)$$

où la matrice  $\hat{D}_{ik}(\mathbf{K})$  vérifie la même formule que la matrice de propagation introduite dans l'équation (2.34) dans le cas continu. La forme prise par l'énergie potentielle  $U$  dans l'équation (2.54) est valable dans le cadre de l'approximation harmonique, c'est-à-dire à petites déformations  $u_{ik} \rightarrow 0$ .

Soient  $\beta^{(n)}(\mathbf{K})$  et  $\mathbf{w}^{(n)}(\mathbf{K})$ ,  $1 \leq n \leq 3$ , les valeurs propres et vecteurs propres associés à la matrice  $\hat{D}(\mathbf{K})$ . Physiquement les vecteurs propres correspondent à la polarisation. La matrice  $\hat{D}(\mathbf{K})$  s'exprime comme :

$$\hat{D}_{ik}(\mathbf{K}) = \sum_n \beta^{(n)}(\mathbf{K}) \mathbf{w}_i^{(n)}(\mathbf{K}) \mathbf{w}_k^{(n)*}(\mathbf{K}), \quad (2.55)$$

où, comme précédemment, l'exposant \* indique un complexe conjugué. En introduisant cette forme de la matrice de propagation dans l'expression (2.54), on obtient :

$$U = \frac{1}{2} \frac{v_m}{N} \sum_{\mathbf{K}} \sum_{ik} \sum_n \beta^{(n)}(\mathbf{K}) [\hat{u}_i(\mathbf{K}) \mathbf{w}_i^{(n)}(\mathbf{K})] [\hat{u}_k(-\mathbf{K}) \mathbf{w}_k^{(n)}(\mathbf{K})]^*, \quad (2.56)$$

$$= \frac{1}{2} \frac{v_m}{N} \sum_{\mathbf{K}} \sum_n \beta^{(n)}(\mathbf{K}) |\hat{\mathbf{u}}(\mathbf{K}) \cdot \mathbf{w}^{(n)}(\mathbf{K})|^2, \quad (2.57)$$

où  $|\cdot|$  représente la norme complexe et  $\cdot$  le produit scalaire. Il est supposé ici que l'énergie potentielle du hamiltonien classique décrivant le solide élastique suit

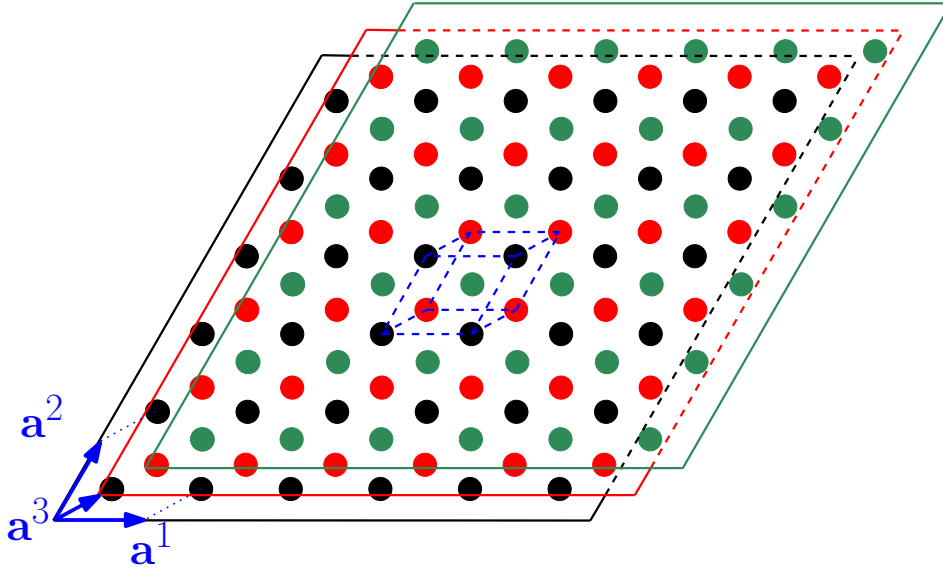


FIGURE 2.3 – Schéma tridimensionnel de la boîte périodique adaptée à la symétrie cubique à faces centrées du cristal considéré. Chaque point représente un nœud du réseau de Bravais. Les trois couleurs correspondent à trois plans hexagonaux consécutifs dans le cristal. L'ordre des couleurs de bas en haut est noir, rouge, vert. Les trois vecteurs  $\mathbf{a}^1$ ,  $\mathbf{a}^2$  et  $\mathbf{a}^3$  définissent la maille élémentaire.

l'équation (2.57). Les degrés de liberté pertinents ne sont pas les positions  $r_i(\mathbf{R})$  des particules mais les variables  $x_n(\mathbf{K}) = \hat{\mathbf{u}}(\mathbf{K}) \cdot \mathbf{w}^{(n)}(\mathbf{K})$  [22]. Elles sont au nombre de  $3N$  en trois dimensions. Affirmer que les variables  $x_n(\mathbf{K})$  sont des degrés de liberté du système au même titre que les positions  $r_i(\mathbf{R})$  revient à dire que le changement de variable suivant est vrai :  $\prod_{\mathbf{R},i} dr_i(\mathbf{R}) = \prod_{\mathbf{K},n} dx_n(\mathbf{K})$ . Le recours à ce nouvel ensemble de degrés de liberté a l'avantage d'exprimer l'énergie potentielle en fonction de la somme de carrés de degrés de liberté. Dans l'ensemble canonique, cela permet d'utiliser le théorème de l'équipartition de l'énergie qui affirme que :

$$\left\langle x_n \frac{\partial U}{\partial x_m} \right\rangle = \delta_{mn} k_B T, \quad (2.58)$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann et  $T$  la température. Il est supposé en plus, ici, que la partie énergie cinétique du hamiltonien décrivant le système ne dépend pas des degrés de liberté  $x_n$ . L'équation (2.58) donne :

$$\frac{v_m}{N} \sum_{ik} \langle \hat{u}_i(\mathbf{K}) [\beta^{(n)}(\mathbf{K}) \mathbf{w}_i^{(n)}(\mathbf{K}) \mathbf{w}_k^{(n)*}(\mathbf{K})] \hat{u}_k^*(\mathbf{K}) \rangle = k_B T. \quad (2.59)$$

Et finalement,

$$\langle \hat{u}_i(\mathbf{K}) \hat{u}_k^*(\mathbf{K}) \rangle = k_B T \frac{N}{v_m} \left[ \hat{D}(\mathbf{K}) \right]_{ik}^{-1}. \quad (2.60)$$

Ainsi les valeurs propres de la matrice de propagation  $\hat{D}(\mathbf{K})$  sont inverses de celles de la matrice de corrélation  $\langle \hat{u}_i(\mathbf{K}) \hat{u}_k^*(\mathbf{K}) \rangle$ , au coefficient de proportionnalité  $k_B T N / v_m$  près, et leurs vecteurs propres sont les mêmes. Ces deux propriétés seront très largement utilisées dans la suite de ce chapitre.

L'inverse de la matrice de propagation  $\hat{D}(\mathbf{K})$  peut également être définie comme la fonction de Green associée à l'équation d'onde dans un système à l'équilibre. En effet, l'équation d'onde (2.31) du problème stationnaire s'écrit :

$$\sum_{jkl} A_{ijkl} \frac{\partial^2 u_k}{\partial R_j \partial R_l} = 0 \quad (2.61)$$

Après discrétisation et transformée de Fourier discrète cette équation devient :

$$\sum_{jkl} A_{ijkl} K_j K_l \hat{u}_k(\mathbf{K}) = 0. \quad (2.62)$$

La solution fondamentale de cette équation est associée à une fonction de Green  $\mathcal{G}_{km}(\mathbf{K})$  unique qui vérifie :

$$\sum_{jkl} A_{ijkl} K_j K_l \mathcal{G}_{km}(\mathbf{K}) = \delta_{im}, \quad (2.63)$$

$$i.e. \sum_k \hat{D}_{ik}(\mathbf{K}) \hat{\mathcal{G}}_{km}(\mathbf{K}) = \delta_{im}. \quad (2.64)$$

Ceci montre bien que la fonction de Green  $\hat{\mathcal{G}}_{km}(\mathbf{K})$  est l'inverse de la matrice de propagation  $\hat{D}(\mathbf{K})$ .

Mathématiquement les valeurs et vecteurs propres de la matrice de corrélation  $\langle \hat{u}_i(\mathbf{K}) \hat{u}_k^*(\mathbf{K}) \rangle$  du système à l'équilibre thermodynamique sont analogues à la fréquence et à la direction de propagation des ondes acoustiques, bien qu'aucune onde ne se propage dans le système à l'équilibre. L'analogie mathématique mise en évidence ici est une réminiscence de l'identification entre les énergies potentielles macroscopique et microscopique du système maintenu à température constante. Cette identification aboutit à la même expression pour la matrice de propagation  $\hat{D}(\mathbf{K})$  dans l'énergie potentielle élastique macroscopique et dans l'énergie potentielle du hamiltonien microscopique. Cette analogie peut être mise à profit pour calculer les constantes élastiques, impliquées dans la matrice de propagation  $\hat{D}(\mathbf{K})$ , mais aussi la relation de dispersion et la densité de modes élastiques, à partir des



corrélations du déplacement à l'équilibre.

## 2 Etude analytique des propriétés élastiques projetées sur une couche bidimensionnelle

Comme montré dans le paragraphe 1.2, la diagonalisation de la matrice de corrélation des déplacements  $\langle \hat{u}_i(\mathbf{K})\hat{u}_k^*(\mathbf{K}) \rangle$  donne accès aux relations de dispersion et à la densité de modes propres dans le solide. Cette propriété a surtout été exploitée pour obtenir les relations de dispersion et les densités d'états de solides désordonnés comme les verres [73, 44, 64, 26, 46]. L'approche généralement adoptée dans ces études expérimentales est d'observer le solide désordonné au microscope confocal. Celui-ci balaie l'échantillon pixel par pixel au sein d'une ligne, puis ligne par ligne au sein d'un plan. Comme déjà mentionné dans l'introduction générale, le balayage dans les deux directions du plan s'effectue à l'aide de miroirs galvanométriques dont les vitesses de rotation sont élevées. Les microscopes confocaux actuels peuvent enregistrer jusqu'à 4000 lignes par seconde [142]. L'image bidimensionnelle est reconstituée à partir de l'ensemble des pixels enregistrés. La région de l'échantillon balayée ainsi, au microscope confocal, a une longueur typique de 100  $\mu\text{m}$  de côté. Une image tridimensionnelle peut, en outre, être obtenue en balayant l'échantillon dans la troisième direction, à l'aide d'un objectif monté sur un quartz piezoélectrique. La vitesse de balayage dans cette troisième direction est bien inférieure à la vitesse de balayage dans le plan. Pour obtenir une résolution correcte, une durée d'environ 0,05 s entre chaque plan est nécessaire [45]. Une suite temporelle d'images bidimensionnelles ou tridimensionnelles peut ainsi être enregistrée. Chaque image est traitée afin d'identifier la trajectoire de chaque particule dans le temps. La position moyenne des particules est ensuite calculée et sert de configuration de référence. Le déplacement de chaque particule par rapport à la référence est accessible au cours de la série temporelle. La matrice de corrélation moyenne du déplacement  $\langle u_i u_k \rangle$  est alors obtenue soit dans l'espace réel, soit dans l'espace de Fourier, plus adapté à l'étude des cristaux. Cette matrice peut enfin être diagonalisée et donne accès à la relation de dispersion et à la densité d'états.

Cependant, la matrice de corrélation des déplacements en trois dimensions est entachée d'une erreur systématique due au fait que le temps caractéristique d'acquisition d'une image tridimensionnelle entre en compétition avec le temps caractéristique de corrélation du déplacement. Ce temps caractéristique peut être quantifié à partir de la vitesse de phase du son transmis par les particules du cristal colloïdal.

La vitesse du son dans un cristal colloïdal est accessible par diffusion dynamique de la lumière et est de l'ordre de  $10 \text{ cm.s}^{-1}$  [56]. Ainsi, le temps mis par le son pour traverser la zone de l'échantillon visualisée au microscope confocal et d'environ  $100 \mu\text{m}$  de côté [45] est de l'ordre de  $10^{-3}$  s. C'est une bonne approximation pour le temps caractéristique de corrélation du déplacement. Or, la durée écoulée entre l'acquisition de deux plans vaut  $0,05$  s et est plus grande que ce temps caractéristique, ce qui rend les résultats expérimentaux à trois dimensions difficiles à interpréter. Au sein d'une couche bidimensionnelle, par contre, l'acquisition est beaucoup plus rapide. La durée écoulée entre l'acquisition de deux lignes est de l'ordre de  $2,5 \times 10^{-4}$  s et la compétition avec le temps caractéristique de corrélation du déplacement est moins grande. C'est pourquoi plusieurs groupes expérimentaux ont choisi d'analyser la corrélation du déplacement en deux dimensions. Or, comme déjà souligné dans l'introduction et comme déjà remarqué dans la référence [11], la diagonalisation de la matrice de corrélation  $\langle u_i u_k \rangle$  restreinte à la couche bidimensionnelle donne lieu à une relation de dispersion différente de celle obtenue à trois dimensions. Afin de caractériser, d'un point de vue analytique, la relation de dispersion effective obtenue à deux dimensions, une façon de procéder est de partir du cristal parfait dont les propriétés élastiques à trois dimensions sont déjà connues, contrairement au cas des solides désordonnés. L'approche analytique permet, en outre, de préciser ce qui peut être déduit des propriétés élastiques de l'échantillon entier, à partir de l'analyse des corrélations du déplacement restreintes à une couche bidimensionnelle.

Dans les paragraphes qui suivent, le cadre formel associé à la projection des corrélations du déplacement dans un espace de dimension inférieure sera d'abord défini. Puis, le calcul analytique sera mené dans le cas d'un cristal parfait soumis à une pression extérieure isotrope. Pour mener le calcul jusqu'à son terme, le milieu isotrope effectif le plus proche du cristal cubique sera considéré.

## 2.1 Principe de la projection

Le solide considéré dans ce paragraphe a pour configuration de référence un cristal de symétrie cubique à faces centrées (CFC), soumis à une contrainte extérieure isotrope de la forme  $\sigma_{ij}^0 = -P^0 \delta_{ij}$ . Ce cas est considéré car les cristaux colloïdaux expérimentaux et en particulier les cristaux de sphères dures ne peuvent se maintenir en l'absence de parois qui empêchent les particules de s'échapper. D'après ce qui a été vu dans le paragraphe 1, les propriétés élastiques d'un cristal cubique se résument à la donnée de sa matrice de propagation dans l'espace de Fourier, dans le cadre de l'élasticité linéaire homogène. Cette matrice sert de point de départ à l'approche

analytique décrivant l'effet de la projection sur les propriétés élastiques du cristal. Son expression mérite donc d'être explicitée.

Quand le cristal est soumis à une pression extérieure isotrope, d'après l'équation (2.38), la matrice de propagation  $\hat{D}_{ik}(\mathbf{K})$  se réexprime en fonction des coefficients contrainte-déformation  $B_{ijkl}$  comme :

$$\hat{D}_{ik}(\mathbf{K}) = \sum_{jl} B_{ijkl} K_j K_l, \quad (2.65)$$

où  $\mathbf{K}$  est un vecteur du réseau réciproque associé au cristal. Comme le cristal considéré est de symétrie cubique, les coefficients contrainte-déformation ne dépendent que de trois coefficients et la matrice de propagation se réécrit aisément de la façon suivante :

$$\hat{D}_{ik}(\mathbf{K}) = \sum_{jl} \left[ \lambda \delta_{ij} \delta_{kl} + \mu (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}) + \nu S_{ijkl} \right] K_j K_l, \quad (2.66)$$

avec

$$\lambda = B_{12}, \quad (2.67)$$

$$\mu = B_{44}, \quad (2.68)$$

$$\lambda + 2\mu + \nu = B_{11}, \quad (2.69)$$

et

$$S_{ijkl} = \sum_{p=1}^3 e_i^{(p)} e_j^{(p)} e_k^{(p)} e_l^{(p)}, \quad (2.70)$$

où les vecteurs  $\mathbf{e}^{(p)}$ ,  $p$  variant de 1 à 3, sont les vecteurs orthonormés de la base cubique associée à la symétrie CFC. La relation entre les vecteurs de maille  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  et  $\mathbf{a}_3$  adaptés à la symétrie CFC et les vecteurs  $\mathbf{e}^{(1)}$ ,  $\mathbf{e}^{(2)}$  et  $\mathbf{e}^{(3)}$  de la base cubique orthonormée associée est schématisé sur la figure 2.4. Les coefficients  $\lambda$ ,  $\mu$  et  $\nu$  intervenant dans l'équation (2.67) ci-dessus ne sont pas, à proprement parler, les coefficients de Lamé définis dans l'équation (2.21). Les coefficients de Lamé véritables dépendent directement des modules élastiques  $C_{ijkl}$  et non des coefficients contrainte-déformation  $B_{ijkl}$  comme indiqué dans l'équation (2.67). Dans le cas d'une pression extérieure isotrope, les modules élastiques  $C_{ijkl}$  et les coefficients contrainte-déformation  $B_{ijkl}$  sont directement reliés. Ce lien est explicité dans l'équation (2.25). Ainsi les coefficients  $\lambda$ ,  $\mu$  et  $\nu$  de l'équation (2.67) sont directement reliés aux coefficients de Lamé véritables. Cependant, par souci de concision dans l'écriture de la matrice de propagation  $\hat{D}_{ik}(\mathbf{K})$ , ce lien n'est pas détaillé dans l'expression (2.66) et la notation  $\lambda$ ,

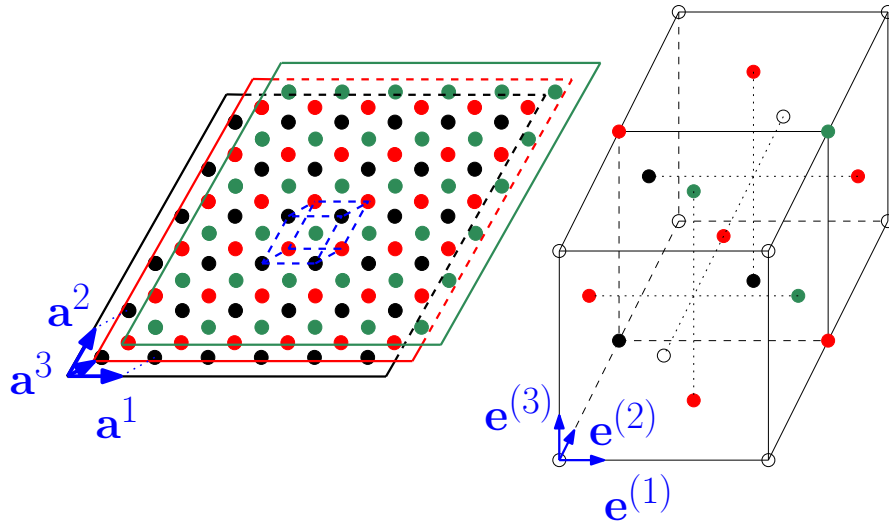


FIGURE 2.4 – Schéma tridimensionnel de la relation entre la base hexagonale  $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)$  et la base orthonormée cubique  $(\mathbf{e}^{(1)}, \mathbf{e}^{(2)}, \mathbf{e}^{(3)})$ , toutes deux adaptées à un cristal de symétrie CFC. Comme dans la figure 2.3, les trois couleurs correspondent à trois plans hexagonaux consécutifs dans le cristal. L'ordre des couleurs de bas en haut est noir, rouge, vert. Les mêmes couleurs sont utilisées dans le schéma représentant la base hexagonale et dans celui représentant la base cubique.

$\mu, \nu$  abusive est conservée.

La projection réalisée par l'observation d'une couche au microscope confocal ne se fait pas directement sur la matrice de propagation  $\hat{D}_{ik}(\mathbf{K})$ . Elle se fait sur les vecteurs déplacements  $\mathbf{u}(\mathbf{R})$  exprimés dans l'espace réel. Pour passer de la matrice de propagation aux vecteurs déplacements dans l'espace réel, il faut d'abord inverser cette matrice pour obtenir la matrice de corrélation des déplacements  $\langle \hat{u}_i(\mathbf{K}) \hat{u}_k^*(\mathbf{K}) \rangle$  dans l'espace de Fourier. L'inverse de la matrice de propagation est exactement égale à la fonction de Green  $\mathcal{G}_{km}(\mathbf{K})$  exprimée dans l'espace de Fourier, d'après l'équation (2.64). Le lien précis entre l'inverse de la matrice de propagation et la matrice de corrélation des déplacements dans l'espace de Fourier est explicité dans l'équation (2.60). Il est ensuite nécessaire d'effectuer la transformée de Fourier à trois dimensions de la matrice de corrélation  $\langle \hat{u}_i(\mathbf{K}) \hat{u}_k^*(\mathbf{K}) \rangle$  pour obtenir la matrice de corrélation des déplacements dans l'espace réel. Cela revient à calculer la transformée de Fourier de la fonction de Green  $\hat{\mathcal{G}}_{km}(\mathbf{K})$  pour obtenir son équivalent dans l'espace réel  $\mathcal{G}_{km}(\mathbf{R})$ . La projection dans l'espace réel peut ensuite se faire. En l'occurrence, expérimentalement, la projection a lieu sur un plan hexagonal du cristal de symétrie CFC, c'est-à-dire sur le plan de vecteur normal  $\mathbf{n} = (\mathbf{e}^{(1)} + \mathbf{e}^{(2)} + \mathbf{e}^{(3)})/\sqrt{3}$ . Après projection, on obtient la fonction de Green  $\mathcal{Q}_{\alpha\beta}(\mathbf{X})$  à deux dimensions dans l'espace

réel. Afin d'obtenir l'expression de la relation de dispersion effective dans la couche bidimensionnelle, il est ensuite nécessaire de faire le chemin inverse, c'est-à-dire de transformer la fonction de Green bidimensionnelle dans l'espace de Fourier, puis de calculer son inverse. La matrice finale est la matrice de propagation effective dans la couche bidimensionnelle. Le calcul de l'effet de la projection sur la matrice de propagation  $\hat{D}(\mathbf{K})$  peut se résumer au schéma suivant :

$$\hat{D}_{ij}(\mathbf{K}) \xrightarrow{\text{Inversion}} \hat{\mathcal{G}}_{ij}(\mathbf{K}) \xrightarrow{\mathcal{F}_3^{-1}} \mathcal{G}_{ij}(\mathbf{R}) \xrightarrow{\text{Projection}} \mathcal{Q}_{\alpha\beta}(\mathbf{X}) \xrightarrow{\mathcal{F}_2} \hat{\mathcal{Q}}_{\alpha\beta}(\mathbf{Q}) \xrightarrow{\text{Inversion}} \hat{D}_{\alpha\beta}(\mathbf{Q}) \quad (2.71)$$

où  $\mathcal{G}$  et  $\mathcal{Q}$  sont les fonctions de Green respectives en dimensions 3 et 2,  $i, j$  et  $\alpha, \beta$  les directions respectives en dimensions 3 et 2,  $\mathbf{K}$  et  $\mathbf{Q}$  les vecteurs respectifs du réseau réciproque en dimensions 3 et 2,  $\mathbf{R}$  et  $\mathbf{X}$  les vecteurs respectifs du réseau direct en dimensions 3 et 2,  $\mathcal{F}_3^{-1}$  la transformée de Fourier inverse en dimension 3 et  $\mathcal{F}_2$  la transformée de Fourier en dimension 2. En résumé, la matrice de propagation  $\hat{D}_{ij}(\mathbf{K})$  connue à trois dimensions dans l'espace réciproque est d'abord inversée pour obtenir la fonction de Green dans l'espace de Fourier. Puis, celle-ci est transformée dans l'espace direct à trois dimensions. La projection vers l'espace à deux dimensions a lieu sur la fonction de Green dans l'espace réel, de la même façon que l'observation au microscope confocal réalise la projection de la matrice de corrélation des déplacements  $\langle u_i(\mathbf{R})u_k(\mathbf{R}') \rangle$  sur une couche bidimensionnelle. Puis la fonction de Green à deux dimensions est de nouveau transformée dans l'espace réciproque à l'aide d'une transformée de Fourier à deux dimensions. Enfin la fonction de Green bidimensionnelle est inversée pour donner la matrice de propagation projetée. C'est cette dernière qui est reliée aux constantes élastiques effectives à deux dimensions.

## 2.2 Calcul exact dans un milieu isotrope effectif

Le calcul général décrit dans le schéma (2.71) ne peut être mené pour un vecteur  $\mathbf{K}$  quelconque en symétrie cubique [85]. Pour contourner ce problème, une expression isotrope effective de la matrice de propagation tridimensionnelle  $\hat{D}(\mathbf{K})$  est utilisée. Cette expression est la suivante :

$$\hat{D}_{ik}^{\text{iso}}(\mathbf{K}) = \sum_{jl} \left[ \tilde{\lambda} \delta_{ij} \delta_{kl} + \tilde{\mu} (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}) \right] K_j K_l. \quad (2.72)$$

Les coefficients élastiques effectifs  $\tilde{\lambda}$  et  $\tilde{\mu}$  sont reliés aux coefficients élastiques à trois dimensions par

$$\tilde{\lambda} = \lambda + \frac{\nu}{5}, \quad (2.73)$$

$$\tilde{\mu} = \mu + \frac{\nu}{5}. \quad (2.74)$$

L'obtention de la matrice isotrope effective à partir de la matrice cubique a d'abord été imaginée par Fedorov [36] puis généralisée par Norris [88]. L'idée est de minimiser la distance entre la matrice cubique complexe et la matrice isotrope recherchée, dans toutes les directions de l'espace. Cette distance s'écrit :

$$d(D^{\text{cub}}, D^{\text{iso}}) = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi_K \int_0^\pi d\theta_K \sin(\theta_K) |D^{\text{cub}}(\mathbf{K}) - D^{\text{iso}}(\mathbf{K})|^2, \quad (2.75)$$

où  $D^{\text{cub}}$  et  $D^{\text{iso}}$  sont les matrices de propagation cubique et isotrope,  $\theta_K$  et  $\phi_K$  les angles sphériques du vecteur  $\mathbf{K}$ . La norme matricielle  $|\cdot|$  est définie pour une matrice  $D$  quelconque par :

$$|D|^2 = \sum_{ij} D_{ij} D_{ji}. \quad (2.76)$$

L'approximation isotrope est d'autant plus adaptée à la projection sur le plan de vecteur normal  $\mathbf{n}$  que ce plan est hexagonal ce qui revient, en deux dimensions, à considérer que la matrice  $\hat{D}_{ik}(\mathbf{Q})$  est isotrope, c'est-à-dire qu'elle ne dépend que de deux constantes élastiques et que les directions sur lesquelles elles influent sont les mêmes que celles d'un système isotrope [74]. Ceci est vrai, que l'approximation isotrope soit effectuée ou non sur la matrice de propagation à trois dimensions. Dans la suite, quand ce sera possible, le calcul général en symétrie cubique sera détaillé.

### 2.2.1 Inversion de la matrice de propagation en trois dimensions

D'après l'équation (2.72), la matrice de propagation effective isotrope peut voir son expression simplifiée en l'équation :

$$\hat{D}_{ik}^{\text{iso}}(\mathbf{K}) = \tilde{\mu} K^2 \delta_{ik} + (\tilde{\lambda} + \tilde{\mu}) K_i K_k. \quad (2.77)$$

Dans un milieu isotrope, on sait que la matrice inverse  $\hat{\mathcal{G}}_{ik}(\mathbf{K})$  est de la forme :

$$\hat{\mathcal{G}}_{ik}(\mathbf{K}) = \frac{1}{K^2} \left( A \delta_{ik} + A' \frac{K_i K_k}{K^2} \right), \quad (2.78)$$

où la dépendance en fonction des directions et de la norme du vecteur  $\mathbf{K}$  est explicitée et où  $A$  et  $A'$  sont des constantes. Afin de trouver l'expression de ces constantes, le

plus simple est d'utiliser la relation (2.63), rappelée ici :

$$\sum_j \hat{D}_{ij}^{\text{iso}}(\mathbf{K}) \hat{\mathcal{G}}_{jk}(\mathbf{K}) = \delta_{ik}. \quad (2.79)$$

Multiplier (2.79) par  $\delta_{ik}$  et  $K_i K_k / K^2$  avant de sommer sur les indices  $i$  et  $k$  permet d'obtenir deux relations linéaires entre les constantes  $A$  et  $A'$  recherchées et les coefficients de Lamé  $\tilde{\lambda}$  et  $\tilde{\mu}$  connus. La résolution de ce système linéaire de deux équations à deux inconnues donne :

$$A = \frac{1}{\tilde{\mu}}, \quad (2.80)$$

$$A' = -\frac{\tilde{\lambda} + \tilde{\mu}}{\tilde{\mu}(\tilde{\lambda} + 2\tilde{\mu})}. \quad (2.81)$$

A ce niveau du calcul, il est utile de faire remarquer que l'équation (2.77), donnant l'expression de la matrice de propagation isotrope dans l'espace de Fourier, peut être utilisée pour obtenir les relations de dispersion isotropes. En effet, l'expression (2.77) peut être reformulée pour faire apparaître les deux tenseurs  $\delta_{ik} - K_i K_k / K^2$  et  $K_i K_k / K^2$  :

$$\hat{D}_{ik}^{\text{iso}}(\mathbf{K}) = \tilde{\mu} K^2 \left( \delta_{ik} - \frac{K_i K_k}{K^2} \right) + (\tilde{\lambda} + 2\tilde{\mu}) K^2 \frac{K_i K_k}{K^2}. \quad (2.82)$$

Alors  $\mathbf{K}$  apparaît comme un vecteur propre de  $\hat{D}^{\text{iso}}(\mathbf{K})$ , orthogonal au sous-espace généré par  $\delta_{ik} - \frac{K_i K_k}{K^2}$  et associé à la valeur propre  $(\tilde{\lambda} + 2\tilde{\mu}) K^2$ . Ils constituent donc le mode propre longitudinal. La relation de dispersion associée est donc :

$$\omega_{//}^2 = (\tilde{\lambda} + 2\tilde{\mu}) K^2. \quad (2.83)$$

Les valeurs propres transversales sont dégénérées et suivent la relation de dispersion suivante :

$$\omega_{\perp}^2 = \tilde{\mu} K^2. \quad (2.84)$$

Le comportement caractéristique de Debye  $\omega \sim K$  est retrouvé dans le cas particulier de la symétrie isotrope.

Par ailleurs, une inversion de la matrice de propagation cubique  $\hat{D}^{\text{cub}}(\mathbf{K})$  est possible dans le cas général. Alors, la fonction de Green cubique dans l'espace réciproque à trois dimensions s'écrit :

$$\hat{\mathcal{G}}_{ik}(\mathbf{K}) = \frac{1}{K^2} \left( A(\mathbf{K}) \delta_{ik} + A'(\mathbf{K}) \frac{K_i K_k}{K^2} + A''(\mathbf{K}) \mathcal{A}_{ij}(\mathbf{K}) \right), \quad (2.85)$$

où les paramètres  $A(\mathbf{K})$ ,  $A'(\mathbf{K})$  et  $A''(\mathbf{K})$  peuvent dépendre de l'orientation du vecteur  $\mathbf{K}$  et où l'expression précise de la matrice  $\mathcal{A}_{ij}(\mathbf{K})$  peut être obtenue par exemple en utilisant la formule de Sherman-Morrison pour inverser la matrice  $\hat{D}^{\text{cub}}(\mathbf{K})$ .

### 2.2.2 Transformation de Fourier inverse en trois dimensions

Une fois l'expression de la fonction de Green  $\hat{\mathcal{G}}_{ik}(\mathbf{K})$  obtenue dans l'espace réciproque (équation (2.78)), il est nécessaire de la transformer dans l'espace réel pour pouvoir ensuite appliquer la projection. Dans un milieu isotrope, la fonction de Green dans l'espace réel s'exprime comme :

$$\mathcal{G}_{ik}(\mathbf{R}) = \frac{1}{4\pi R} \left( B\delta_{ik} + B' \frac{R_i R_k}{R^2} \right), \quad (2.86)$$

où la dépendance en fonction des directions et de la norme du vecteur  $\mathbf{R}$  est explicitée et où  $B$  et  $B'$  sont des constantes. Déterminer ces constantes peut se faire comme précédemment en se ramenant à un système linéaire. Multiplier l'équation (2.86) par  $\delta_{ik}$  et  $R_i R_k / R^2$  puis sommer sur les indices  $i$  et  $k$  donnent les deux relations :

$$\sum_{ik} \mathcal{G}_{ik}(\mathbf{R}) \delta_{ik} = \left( 3B + B' \right) \frac{1}{4\pi R}, \quad (2.87)$$

$$\sum_{ik} \mathcal{G}_{ik}(\mathbf{R}) \frac{R_i R_k}{R^2} = \left( B + B' \right) \frac{1}{4\pi R}. \quad (2.88)$$

En utilisant la définition suivante de la transformée de Fourier inverse en trois dimensions

$$\mathcal{G}_{ik}(\mathbf{R}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{K} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} \hat{\mathcal{G}}_{ik}(\mathbf{K}), \quad (2.89)$$

on montre que :

$$3B + B' = 3A + A', \quad (2.90)$$

$$B + B' = A. \quad (2.91)$$

D'où finalement :

$$B = \frac{1}{\tilde{\mu}} - \frac{\tilde{\lambda} + \tilde{\mu}}{2\tilde{\mu}(\tilde{\lambda} + 2\tilde{\mu})}, \quad (2.92)$$

$$B' = \frac{\tilde{\lambda} + \tilde{\mu}}{2\tilde{\mu}(\tilde{\lambda} + 2\tilde{\mu})}. \quad (2.93)$$

Dans le cas plus général du cristal cubique, la transformation de Fourier inverse à trois dimensions ne peut se faire pour un vecteur quelconque du réseau



réciroque [85].

### 2.2.3 Projection de la fonction de Green dans l'espace réel à deux dimensions

Le plan sur lequel la projection s'effectue lors de l'observation au microscope confocal est le plan de vecteur normal  $\mathbf{n}$  de coordonnées  $(1, 1, 1)/\sqrt{3}$  dans la base cubique orthonormée  $(\mathbf{e}^{(1)}, \mathbf{e}^{(2)}, \mathbf{e}^{(3)})$ . La fonction de Green  $\mathcal{Q}_{\alpha\beta}(\mathbf{X})$  projetée sur ce plan de symétrie hexagonale est considérée comme parfaitement isotrope et s'écrit donc :

$$\mathcal{Q}_{\alpha\beta}(\mathbf{X}) = \frac{1}{4\pi X} \left( C\delta_{\alpha\beta} + C' \frac{X_\alpha X_\beta}{X^2} \right), \quad (2.94)$$

où la dépendance en fonction des directions et de la norme du vecteur  $\mathbf{X}$  est explicitée et où  $C$  et  $C'$  sont des constantes. Les coordonnées  $\alpha$  et  $\beta$  prennent des valeurs entre 1 et 2 et le vecteur  $\mathbf{X}$  évolue dans le plan normal au vecteur  $\mathbf{n}$ . Afin d'expliciter la projection, il est utile de considérer une base orthonormée  $(\mathbf{r}^{(1)}, \mathbf{r}^{(2)}, \mathbf{n})$  adaptée. Les indices  $\alpha$  et  $\beta$  désignent alors les coordonnées d'un vecteur dans les directions  $\mathbf{r}^{(1)}$  et  $\mathbf{r}^{(2)}$ . La fonction de Green  $\mathcal{G}_{ij}(\mathbf{R})$  où  $i$  et  $j$  désignent des directions dans la base cubique  $(\mathbf{e}^{(1)}, \mathbf{e}^{(2)}, \mathbf{e}^{(3)})$ , peut être reformulée dans la base  $(\mathbf{r}^{(1)}, \mathbf{r}^{(2)}, \mathbf{n})$  à l'aide de la matrice de passage  $\mathcal{P}$  de la base cubique à la base adaptée à la projection :

$$\bar{\mathcal{G}}_{ij}(\mathbf{R}) = \sum_{kl} [\mathcal{P}^{-1}]_{ik} \mathcal{G}_{kl}(\mathbf{R}) \mathcal{P}_{lj}. \quad (2.95)$$

La notation  $\bar{\mathcal{G}}_{ij}(\mathbf{R})$  désigne la fonction de Green exprimée dans la base adaptée à la projection. Comme le milieu est supposé isotrope à trois dimensions, en reportant l'équation (2.86) dans l'équation (2.95), on trouve :

$$\bar{\mathcal{G}}_{ij}(\mathbf{R}) = \frac{1}{4\pi R} \left( B\delta_{ij} + B' \frac{R_i R_j}{R^2} \right), \quad (2.96)$$

soit exactement la même expression que celle de la fonction de Green  $\mathcal{G}_{ij}(\mathbf{R})$  exprimée dans la base cubique. Il est normal que le changement de base n'altère pas l'expression de la fonction de Green puisqu'elle est supposée isotrope. La projection se fait ensuite aisément, en considérant le vecteur tridimensionnel  $\bar{\mathbf{X}} = \sum_{\alpha=1}^2 X_\alpha \mathbf{r}^{(\alpha)}$ , de coordonnées  $X_1$  et  $X_2$  dans le plan de vecteur normal  $\mathbf{n}$ . La fonction de Green  $\mathcal{Q}_{\alpha\beta}(\mathbf{X})$  vaut la fonction de Green  $\bar{\mathcal{G}}_{\alpha\beta}(\bar{\mathbf{X}})$  pour tout  $\alpha, \beta$  entre 1 et 2.

Cela permet d'expliciter les constantes  $C$  et  $C'$  de l'équation (2.94) :

$$C = \frac{1}{\tilde{\mu}} - \frac{1}{2} \frac{\tilde{\lambda} + \tilde{\mu}}{2\tilde{\mu}(\tilde{\lambda} + 2\tilde{\mu})}, \quad (2.97)$$

$$C' = \frac{\tilde{\lambda} + \tilde{\mu}}{2\tilde{\mu}(\tilde{\lambda} + 2\tilde{\mu})}. \quad (2.98)$$

Dans le cas général d'un cristal cubique, l'étape de la projection est faisable. Il faut dans ce cas considérer que l'expression de la fonction de Green dans l'espace réel à trois dimensions a la forme suivante :

$$\mathcal{G}_{ik}(\mathbf{R}) = \frac{1}{4\pi R} \left( B\delta_{ik} + B' \frac{R_i R_k}{R^2} + B'' \mathcal{B}_{ik} \right), \quad (2.99)$$

où les paramètres  $B$ ,  $B'$  et  $B''$  dépendent éventuellement des directions du vecteur  $\mathbf{R}$ . La matrice  $\mathcal{B}_{ik}$  dépend elle aussi du vecteur  $\mathbf{R}$  et correspond à la partie anisotrope de la fonction de Green cubique. Son expression générale ne peut être obtenue analytiquement car elle dépend des résultats de l'étape précédente, impossible à mener pour un vecteur  $\mathbf{K}$  quelconque du réseau réciproque. La multiplication des équations (2.94) et (2.99) par  $\delta_{\alpha\beta}$  et  $X_\alpha X_\beta / X^2$ , d'une part, et leur équivalent tridimensionnel, d'autre part, permet de déterminer les constantes  $C$  et  $C'$  :

$$\frac{1}{4\pi X} \left( 2C(\mathbf{X}) + C'(\mathbf{X}) \right) = \sum_{ij} [\delta_{ij} - n_i n_j] \mathcal{G}_{ij}(\overline{\mathbf{X}}), \quad (2.100)$$

$$\frac{1}{4\pi X} \left( C(\mathbf{X}) + C'(\mathbf{X}) \right) = \sum_{ij} \frac{\overline{X}_i \overline{X}_j}{\overline{X}^2} \mathcal{G}_{ij}(\overline{\mathbf{X}}), \quad (2.101)$$

où les paramètres  $C(\mathbf{X})$  et  $C'(\mathbf{X})$  peuvent éventuellement dépendre des directions du vecteur  $\mathbf{X}$ . Ceci est possible parce que, géométriquement, le matériau possède des orientations privilégiées qui jouent leur rôle dans le calcul complet partant d'un cristal tridimensionnel cubique, et ce, même si une couche hexagonale apparaît comme isotrope par le nombre de ces coefficients élastiques et par les directions sur lesquelles ils influent.

#### 2.2.4 Transformée de Fourier à deux dimensions de la fonction de Green

La dernière étape est de reformuler la fonction de Green  $\mathcal{Q}_{\alpha\beta}$  à deux dimensions dans l'espace réciproque. Comme le milieu est isotrope, la forme générale de la fonction de Green dans l'espace réciproque est :

$$\hat{\mathcal{Q}}_{\alpha\beta}(\mathbf{Q}) = \frac{1}{2Q} \left( E\delta_{\alpha\beta} + E' \frac{Q_\alpha Q_\beta}{Q^2} \right), \quad (2.102)$$

où la dépendance en fonction des directions et de la norme du vecteur  $\mathbf{Q}$  est explicitée et où  $E$  et  $E'$  sont des constantes. Comme pour la transformée de Fourier à trois dimensions, les valeurs des constantes  $E$  et  $E'$  peuvent être déterminées en multipliant l'équation (2.102) par  $\delta_{\alpha\beta}$  et  $Q_\alpha Q_\beta / Q^2$  et en utilisant la définition de la transformée de Fourier à deux dimensions :

$$\hat{\mathcal{Q}}_{\alpha\beta}(\mathbf{Q}) = \int d\mathbf{X} e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{X}} \mathcal{Q}_{\alpha\beta}(\mathbf{X}). \quad (2.103)$$

On trouve :

$$E = \frac{1}{\tilde{\mu}}, \quad (2.104)$$

$$E' = \frac{\tilde{\lambda} + \tilde{\mu}}{2\tilde{\mu}(\tilde{\lambda} + 2\tilde{\mu})}. \quad (2.105)$$

### 2.2.5 Relations de dispersion bidimensionnelles

Il n'est pas utile de faire l'inversion finale de la fonction de Green  $\hat{\mathcal{Q}}_{\alpha\beta}(\mathbf{Q})$  pour obtenir les relations de dispersion effective de la couche bidimensionnelle, il suffit de faire apparaître les vecteurs propres longitudinaux et transversaux de  $\hat{\mathcal{Q}}_{\alpha\beta}(\mathbf{Q})$  dans son expression. Alors, il est connu que les vecteurs propres de la matrice de propagation  $\hat{D}_{\alpha\beta}(\mathbf{Q})$  sont les mêmes et que ses valeurs propres sont inverses. La fonction de Green bidimensionnelle (2.102) dans l'espace réciproque peut s'écrire :

$$\hat{\mathcal{Q}}_{\alpha\beta}(\mathbf{Q}) = \frac{1}{2\tilde{\mu}Q} \left( \delta_{\alpha\beta} - \frac{Q_\alpha Q_\beta}{Q^2} \right) + \frac{1}{Q} \frac{\tilde{\lambda} + 3\tilde{\mu}}{4\tilde{\mu}(\tilde{\lambda} + 2\tilde{\mu})} \frac{Q_\alpha Q_\beta}{Q^2}. \quad (2.106)$$

A deux dimensions, il n'y a que deux valeurs propres par vecteur  $\mathbf{Q}$ . Les relations de dispersion longitudinale et transversale sont donc :

$$\omega_{//}^2 = \frac{4\tilde{\mu}(\tilde{\lambda} + 2\tilde{\mu})}{\tilde{\lambda} + 3\tilde{\mu}} Q, \quad (2.107)$$

$$\omega_{\perp}^2 = 2\tilde{\mu} Q. \quad (2.108)$$

Ces équations forment le résultat principal de ce chapitre et expliquent que les relations de dispersion effectives obtenues expérimentalement grâce à l'analyse des fluctuations du déplacement dans une couche bidimensionnelle ne reproduisent pas le comportement classique,  $\omega^2 \sim Q^2$ , mais un comportement différent,  $\omega^2 \sim Q$ . De plus les équations (2.107) et (2.108) fournissent un moyen d'exploiter les données expérimentales obtenues à deux dimensions : ces équations permettent de déduire les coefficients de Lamé tridimensionnels  $\tilde{\lambda}$  et  $\tilde{\mu}$ .

### 3 Comparaison des prédictions analytiques et des résultats de dynamique moléculaire

Afin de mieux comprendre les limites du calcul analytique présenté dans le paragraphe précédent, des simulations de dynamique moléculaire ont été menées sur un cristal constitué d'un grand nombre de sphères dures. Le choix des sphères dures a été effectué parce qu'elles constituent un bon modèle de solides colloïdaux largement étudié analytiquement [60, 104, 116], numériquement [2, 99, 34] et expérimentalement [44, 46].

Tout d'abord, les caractéristiques du code de dynamique moléculaire seront détaillées. Puis, les relations de dispersion d'un cristal tridimensionnel, obtenues par dynamique moléculaire à partir des déplacements à trois dimensions des particules puis à partir de leurs déplacements projetés sur une couche bidimensionnelle, seront comparées aux prédictions analytiques. Enfin, dans le but de tester l'approximation isotrope nécessaire au calcul à trois dimensions, les relations de dispersion associées à un cristal bidimensionnel isotrope puis à sa projection à une dimension seront étudiées.

#### 3.1 Caractéristiques du code de dynamique moléculaire

Un code de dynamique moléculaire de type *event-driven* est utilisé pour prévoir les collisions entre sphères dures [101]. Ce type d'algorithme est particulièrement bien adapté au potentiel qui régit la dynamique des sphères dures. Il est plus rapide et plus stable que les algorithmes classiques pour les raisons suivantes. Les algorithmes classiques intègrent les équations du mouvement et calculent les nouvelles forces s'appliquant sur les particules à chaque pas de temps. L'algorithme *event-driven* fonctionne très différemment. Il calcule d'abord l'ensemble des collisions possibles entre toutes les particules et leurs voisines. Les particules voisines sont comprises ici au sens de partenaires probables pour une collision future. Pour déterminer ces partenaires potentiels, des cellules spatiales sont définies dans la boîte de simulation. Elles sont choisies comme étant de taille légèrement supérieure au diamètre des sphères et sont fixes dans la boîte de simulation. Les partenaires potentiels pour la collision avec une particule donnée sont alors les particules présentes dans la même cellule ou dans les cellules directement adjacentes. Une fois que le calendrier des collisions futures est déterminé, la collision la plus proche dans le temps est réalisée. Chaque collision respecte les conservations de l'énergie et de la quantité de mouvement totales. Mais, en trois dimensions, ceci ne suffit pas à déterminer

entièrement la vitesse de chaque particule au sortir de la collision. On impose en plus que les particules participant à une collision échangent leur vitesse normale au plan de collision et conservent chacune leur vitesse tangentielle. Après que la collision a eu lieu, le calendrier des collisions futures est mis à jour uniquement pour les particules venant de subir la collision. Le procédé est ensuite itéré.

Un tel algorithme est stable du point de vue de l'énergie totale du système car la conservation de l'énergie est imposée à chaque collision, dans la limite de précision du type de variable *double* utilisé dans le langage C. C'est un avantage par rapport aux algorithmes classiques dans lesquels l'énergie totale peut dévier. Par ailleurs, l'algorithme *event-driven* est efficace vis-à-vis du temps de calcul car le calendrier des événements est organisé en arbre. Les événements principaux référencés dans l'arbre sont les collisions et le fait qu'une particule change de cellule spatiale. La structure de l'arbre est telle que l'événement fils de gauche a toujours lieu avant l'événement père et celui de droite a toujours lieu après. Il a été montré qu'en moyenne  $2 \log(N)$  nœuds d'un tel arbre doivent être parcourus avant que ne s'insère correctement un nouvel événement, une fois qu'un événement a eu lieu [101, p 405]. Pour finir, l'algorithme *event-driven* s'affranchit de la nécessité de définir un pas de temps court. Pour ces différentes raisons, l'algorithme *event-driven* est particulièrement bien adapté au potentiel régissant la dynamique des sphères dures.

Les simulations de dynamique moléculaire sont menées dans l'ensemble micro-canonique, à énergie, nombre de particules  $N$  et volume constants. Les sphères de diamètre et de masse unités sont initialement placées aux nœuds d'un réseau cubique à faces centrées (CFC). La fraction volumique  $\phi = 0,57$  est choisie en accord avec les cristaux de sphères dures étudiés expérimentalement dans [47]. On applique des conditions aux bords périodiques. La vitesse de chaque particule est choisie indépendamment et suit, dans chaque direction, une loi normale centrée réduite. Le choix de la variance de cette loi impose l'échelle de temps : pour la fraction volumique choisie, une unité de temps correspond approximativement à la durée nécessaire pour que 20 collisions par particule aient lieu. Le choix de la variance de la vitesse impose aussi la température cinétique  $T$ , ici  $k_B T = 1$ , où  $k_B$  est la constante de Boltzmann. Par ailleurs, la boîte de simulation a une géométrie adaptée au réseau CFC. Cela est nécessaire pour que les vecteurs du réseau réciproque introduits par la périodicité de la boîte de simulation coïncident avec les vecteurs du réseau réciproque associé au cristal. Les arêtes de la boîte sont parallèles aux trois vecteurs de la maille élémentaire  $\mathbf{a}^1$ ,  $\mathbf{a}^2$  et  $\mathbf{a}^3$ , connectant les nœuds les plus proches entre eux, comme le montrait déjà la figure 2.3. Dans le réseau CFC, les plans hexagonaux s'empilent les uns sur les autres avec une périodicité de 3. Ainsi, les boîtes de simulation choisies

possèdent, dans cette direction, un nombre de particules multiple de 3. Les résultats présentés dans ce chapitre ont été obtenus pour un nombre total de particules égal à  $N = 160 \times 160 \times 162 = 4\,147\,200$ .

L'utilisation d'un code de dynamique de type *event-driven* permet de simuler un système de grande taille pendant un temps suffisamment long pour que la statistique sur les corrélations du déplacement soit satisfaisante. La relation de dispersion issue de la matrice des corrélations des déplacements est donnée dans le paragraphe suivant.

### 3.2 Relations de dispersion projetées de trois à deux dimensions

Afin d'obtenir la relation de dispersion à trois dimensions, il est nécessaire de calculer la matrice de corrélation des déplacements  $\langle \hat{u}_i(\mathbf{K})\hat{u}_k^*(\mathbf{K}) \rangle$  et de la diagonaliser. Le code numérique donne accès au déplacement  $u_i(\mathbf{R})$  de chaque particule dans l'espace réel par rapport à la configuration de référence connue, celle du cristal parfait. La première étape est donc d'effectuer la transformation de Fourier du déplacement. Cela se fait à l'aide d'une transformée de Fourier discrète comme défini dans l'équation (2.47). La librairie C nommée « *fftw3* » est utilisée pour générer la transformée de Fourier discrète du déplacement dans chaque direction et à chaque unité de temps. Puis le corrélateur  $\hat{u}_i(\mathbf{K})\hat{u}_k^*(\mathbf{K})$  est calculé et la moyenne est ensuite effectuée sur 60 000 unités de temps. D'après l'équation (2.60), il suffit ensuite de multiplier la matrice  $\langle \hat{u}_i(\mathbf{K})\hat{u}_k^*(\mathbf{K}) \rangle$  par le facteur  $v_m/(Nk_B T)$  pour obtenir l'inverse de la matrice de propagation  $\hat{D}(\mathbf{K})$ . Les trois valeurs propres de cette matrice  $3 \times 3$  sont calculées et valent  $1/\beta^{(n)}(\mathbf{K})$ , où  $\beta^{(n)}(\mathbf{K})$  sont les valeurs propres de la matrice de propagation. La relation  $\omega(\mathbf{K}) = \sqrt{\beta^{(n)}(\mathbf{K})}$  donne accès à  $\omega(\mathbf{K})$ .

Sur la figure 2.5, sont représentées des valeurs de  $\omega(\mathbf{K})$  pour certaines directions particulières du vecteur  $\mathbf{K}$ . Dans la base cubique ( $\mathbf{e}^{(1)}, \mathbf{e}^{(2)}, \mathbf{e}^{(3)}$ ), ces directions sont : [111], [100] et [110]. Exprimées dans la base hexagonale ( $\mathbf{a}^1, \mathbf{a}^2, \mathbf{a}^3$ ) de la boîte de simulation, ces directions deviennent : (100), (110), (0 - 11). Du fait de la symétrie du réseau, trois autres directions du vecteur  $\mathbf{K}$  sont associées aux mêmes valeurs propres que (1 0 0). Exprimées dans la base hexagonale, ces directions sont faciles à déterminer : (0 1 0), (0 0 1) et (1 1 1). De même les directions (1 0 1) et (0 1 1) sont associées aux mêmes valeurs propres que (110). Enfin les directions (1 - 10), (-101) (1 1 2), (2 1 1) et (1 2 1) sont associées aux mêmes valeurs propres que (0 - 1 1). Pour chacune de ces 13 directions, les relations entre  $\omega(\mathbf{K})$ ,  $\|\mathbf{K}\|$  et les constantes

élastiques sont connues [31] :

$$\mathbf{K} = [111] \begin{cases} \omega_{//} = \sqrt{\frac{1}{3}(B_{11} + 2B_{12} + 4B_{44})}\|\mathbf{K}\|, \\ \omega_{\perp 1} = \sqrt{\frac{1}{3}(B_{11} - B_{12} + B_{44})}\|\mathbf{K}\|, \\ \omega_{\perp 2} = \sqrt{\frac{1}{3}(B_{11} - B_{12} + B_{44})}\|\mathbf{K}\|, \end{cases} \quad (2.109)$$

$$\mathbf{K} = [100] \begin{cases} \omega_{//} = \sqrt{B_{11}}\|\mathbf{K}\|, \\ \omega_{\perp 1} = \sqrt{B_{44}}\|\mathbf{K}\|, \\ \omega_{\perp 2} = \sqrt{B_{44}}\|\mathbf{K}\|, \end{cases} \quad (2.110)$$

$$\mathbf{K} = [110] \begin{cases} \omega_{//} = \sqrt{\frac{1}{2}(B_{11} + B_{12} + 2B_{44})}\|\mathbf{K}\|, \\ \omega_{\perp 1} = \sqrt{\frac{1}{2}(B_{11} - B_{12})}\|\mathbf{K}\|, \\ \omega_{\perp 2} = \sqrt{B_{44}}\|\mathbf{K}\|. \end{cases} \quad (2.111)$$

Les valeurs propres transversales peuvent être dégénérées. Sur la figure 2.5, représentant la relation de dispersion du système tridimensionnelle dans certaines directions, la droite d'équation  $\omega = \sqrt{(B_{11} + 2B_{12} + 4B_{44})/3}\|\mathbf{K}\|$  est tracée et correspond bien aux données numériques obtenues dans la direction [111], pour les petites valeurs de  $\|\mathbf{K}\|$ . Par ailleurs, les courbes de dispersion de la figure 2.5 sont symétriques par rapport à un axe vertical. Ceci est dû à la périodicité de la boîte de simulation. Une dernière remarque est utile à propos des relations de dispersion tracées sur la figure 2.5. Il est étonnant que l'approximation harmonique à l'origine de la forme de l'énergie potentielle dans la théorie de l'élasticité linéaire fonctionne si bien pour un système de sphères dures où l'énergie est purement cinétique. Cela signifie que le développement de l'énergie potentielle autour d'un état de référence est une approximation robuste toujours valable dans la limite  $\eta \rightarrow 0$ .

Les valeurs des constantes élastiques ne sont pas directement obtenues à partir des courbes de dispersion de la figure 2.5, mais plutôt à partir des courbes représentatives de  $\omega/\|\mathbf{K}\|$  en fonction de  $\|\mathbf{K}\|$ . Celles-ci sont montrées sur la figure 2.6, pour les mêmes directions du vecteur  $\mathbf{K}$  que celles choisies pour représenter les courbes de dispersion dans la figure 2.5. Aux petites valeurs de  $\|\mathbf{K}\|$ , ces courbes se stabilisent autour d'une valeur fixe reliée aux constantes élastiques par les équations (2.109) à (2.111). Cette valeur est déterminée en approchant la courbe représentative de  $\omega/\|\mathbf{K}\|$  en fonction de  $\|\mathbf{K}\|$  par la relation quadratique suivante :

$$\frac{\omega^2}{\|\mathbf{K}\|^2} \sim a + b\|\mathbf{K}\|^2, \quad (2.112)$$

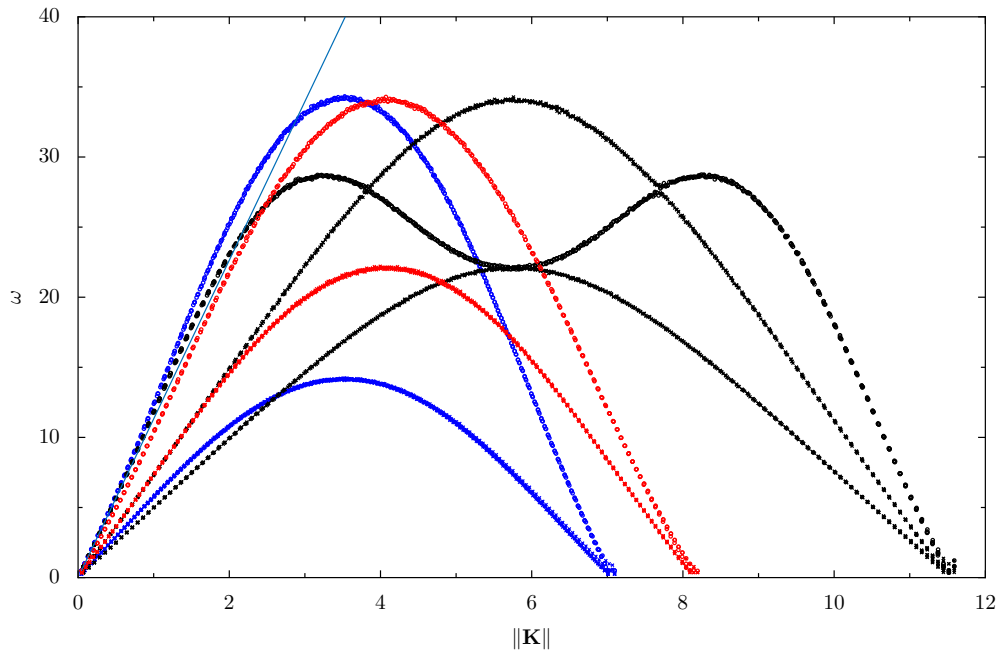


FIGURE 2.5 – Relation de dispersion à trois dimensions d'un cristal de sphères dures de symétrie cubique à faces centrées, de fraction volumique  $\phi = 0,57$  et constitué de  $N = 4\,147\,200$  sphères. Les symboles sont déduits de simulations de dynamique moléculaire. Les couleurs représentent différentes directions du vecteur  $\mathbf{K}$  : bleu pour la direction  $[111]$  dans la base cubique, noir pour la direction  $[110]$  dans la même base et rouge pour la direction  $[100]$ . Les cercles correspondent aux valeurs propres longitudinales et les croix aux deux valeurs propres transversales. Les valeurs propres transversales sont dégénérées dans les directions  $[111]$  et  $[100]$ . La ligne bleue continue représente la droite d'équation  $\omega = \sqrt{(B_{11} + 2B_{12} + 4B_{44})}/3\|\mathbf{K}\|$  qui correspond à la relation de dispersion dans la direction  $[111]$  dans le cadre de l'élasticité linéaire.



où  $a$  et  $b$  sont des paramètres ajustables. Le choix d'une relation quadratique se justifie par des arguments de symétrie. La fréquence au carré  $\omega^2$  est proportionnelle aux valeurs propres de la matrice de propagation  $\hat{D}_{ik}(\mathbf{K})$ . Dans le cadre de l'élasticité linéaire homogène, cette matrice s'écrit  $\hat{D}_{ik}(\mathbf{K}) = \sum_{jl} A_{ijkl} K_j K_l$ , où les coefficients de propagation  $A_{ijkl}$  sont supposés être indépendants de  $\mathbf{K}$ . Mais ceci n'est valable que dans la limite où  $\|\mathbf{K}\|$  tend vers zéro. Au-delà, la matrice de propagation est sensible aux hétérogénéités du cristal, qui n'est pas un milieu continu à l'échelle d'une particule. La suite du développement autour des petites valeurs de  $\|\mathbf{K}\|$  donnerait :

$$\hat{D}_{ik}(\mathbf{K}) = \sum_{jl} A_{ijkl} K_j K_l + \sum_{jlm} A'_{ijklm} K_j K_l K_m + \sum_{jlmn} A''_{ijklmn} K_j K_l K_m K_n, \quad (2.113)$$

où  $A'_{ijklm}$  et  $A''_{ijklmn}$  sont de nouveaux tenseurs. Les tenseurs de rang 4, 5 et 6 introduits dans l'équation précédente doivent vérifier la symétrie du problème et ne pas annuler le terme lors de la somme avec les termes dépendant de  $\mathbf{K}$ . Or, il n'existe aucun tenseur cubique de rang 5 de ce type. Donc le terme d'ordre 5 est nul. Cela laisse deux termes : le premier où le vecteur  $\mathbf{K}$  apparaît à la puissance 2, le second où le vecteur  $\mathbf{K}$  apparaît à la puissance 4. Les valeurs propres  $\omega^2$  de la matrice de propagation se comporte donc à l'ordre 4 en  $\|\mathbf{K}\|$  comme

$$\omega^2 \sim a\|\mathbf{K}\|^2 + b\|\mathbf{K}\|^4, \quad (2.114)$$

ce qui justifie la forme quadratique prise par  $\omega^2/\|\mathbf{K}\|^2$  dans l'équation (2.112). Le terme constant  $a$  est relié aux constantes élastiques. Plus précisément, les 13 directions différentes considérées pour le vecteur  $\mathbf{K}$  dans ce travail donnent accès à  $13 \times 3 = 36$  termes constants reliés aux trois constantes élastiques  $B_{11}$ ,  $B_{12}$  et  $B_{44}$  par les combinaisons linéaires données dans les équations (2.109) à (2.111). L'extraction des trois constantes élastiques à partir de ces 36 relations linéaires se fait par la méthode des équations normales de Gauss. Formellement cela revient à écrire le système linéaire sous la forme suivante :

$$S\mathbf{b} = \mathbf{a}, \quad (2.115)$$

où  $\mathbf{b}$  est un vecteur colonne contenant les trois constantes élastiques,  $S$  la matrice de taille  $36 \times 3$  des combinaisons linéaires et  $\mathbf{a}$  un vecteur colonne contenant les 36 termes constants égaux au paramètre ajustable  $a$  de l'équation (2.112). Une manière simple d'extraire des constantes moyennes est d'appliquer l'égalité suivante :

$$\mathbf{b} = [S^T S]^{-1} S^T \mathbf{a}, \quad (2.116)$$

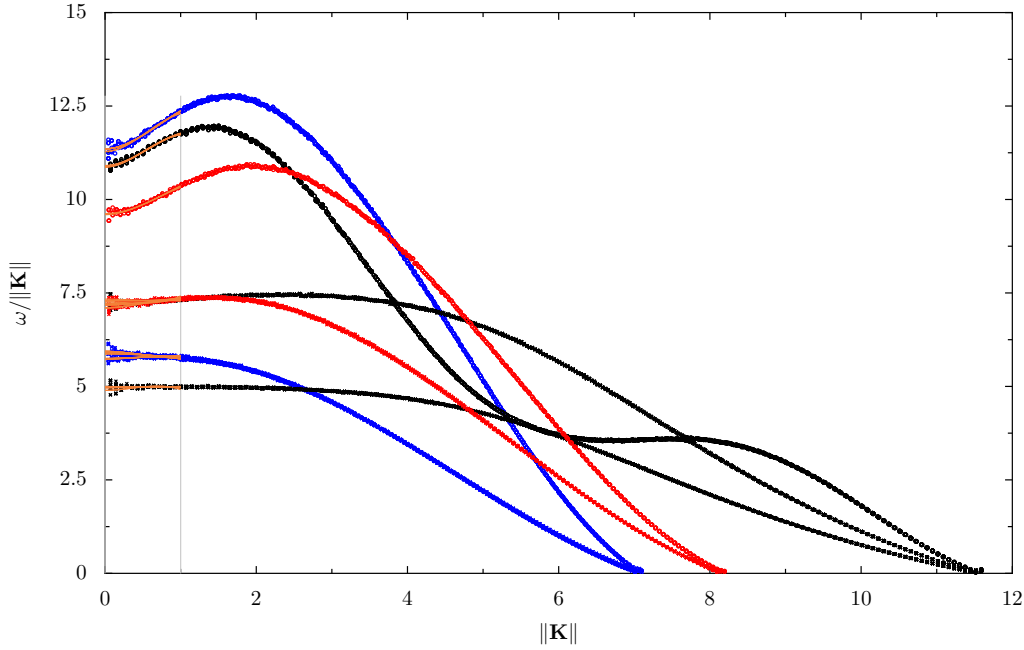


FIGURE 2.6 – Variation de la variable  $\omega/||\mathbf{K}||$  en fonction de la norme  $||\mathbf{K}||$  à trois dimensions pour un cristal de sphères dures de symétrie cubique à faces centrées, de fraction volumique  $\phi = 0,57$  et de taille  $N = 4\,147\,200$ , déduite de simulations de dynamique moléculaire. Les couleurs et les symboles ont la même signification que dans la figure 2.5, représentant les courbes de dispersion. Les courbes orange approchent les données de dynamique moléculaire par l'équation (2.112) pour des valeurs de  $||\mathbf{K}||$  comprises entre 0 et 1. Ces deux valeurs limites sont signalées par deux lignes verticales grises.

où l'exposant  $T$  indique la transposée. Les constantes élastiques obtenues sont les suivantes :

$$\begin{aligned}
 B_{11} &= 92,0 & B_{12} &= 42,3 & B_{44} &= 51,9 \\
 C_{11} &= 105,9 & C_{12} &= 28,4 & C_{44} &= 65,8 \\
 \lambda &= 42,3 & \mu &= 51,9 & \nu &= -54,1.
 \end{aligned}
 \tag{2.117}$$

Les modules élastiques  $C_{ijkl}$  et les coefficients de Lamé  $\lambda$ ,  $\mu$  et  $\nu$  sont déduits à l'aide des équations (2.25) et (2.21) et de la valeur de la pression déduite de la dynamique moléculaire  $P^0 = 13,9$ . L'évaluation de la pression en dynamique moléculaire se fait en moyennant une variable microscopique instantanée dépendant de la vitesse et de la position de chaque particule à un instant donné. L'adaptation de cette variable microscopique au cas des sphères dures sera explicitée dans le paragraphe 1 du chapitre 3. Les valeurs données dans l'équation (2.117) sont déterminées pour la fraction volumique  $\phi = 0,57$ ,  $k_B T = 1$  et des particules de diamètre et de masse unités. Elles sont en accord avec les valeurs de la littérature [99, 34].

La figure 2.7 représente la relation de dispersion effective,  $\omega$  en fonction de  $\|\mathbf{Q}\|$ , déduite de la matrice de corrélation  $\langle \hat{u}_i(\mathbf{Q})\hat{u}_k^*(\mathbf{Q}) \rangle$ , où les vecteurs déplacements sont projetés sur le plan de vecteur normal [111] dans la base cubique. Les courbes sont données pour quelques directions particulières du vecteur  $\mathbf{Q}$ . Dans la base hexagonale à deux dimensions  $(\mathbf{a}^1, \mathbf{a}^2)$ , ces directions sont : (1 0), (2 1), (3 1) et (4 1). Les résultats numériques confirment le comportement de  $\omega$  en  $\sqrt{Q}$  dans la couche bidimensionnelle, aux petites valeurs de  $\|\mathbf{Q}\|$ . De plus, les courbes prédites analytiquement et données par les équations (2.107) et (2.108) sont tracées sur la même figure 2.7. Les préfacteurs sont calculés à partir des valeurs des constantes élastiques obtenues à trois dimensions et données dans l'équation (2.117). L'écart entre les prédictions analytiques et les résultats numériques est inférieur à 5%, ce qui laisse penser que les données expérimentales peuvent être traitées de même pour extraire les valeurs des constantes élastiques.

L'écart entre les prédictions analytiques et les résultats numériques peut entre autre être dû à l'utilisation de constantes élastiques isotropes effectives au lieu des constantes élastiques cubiques. Afin de tester cette hypothèse, il est possible d'appliquer le même calcul aux fluctuations du déplacement d'un cristal bidimensionnel hexagonal projetées sur une ligne. Comme le cristal bidimensionnel hexagonal revient à un milieu isotrope du point de vue du nombre de constantes élastiques et des directions sur lesquelles elles influent, l'approximation isotrope n'est plus nécessaire dans le calcul de deux vers une dimension et la validité de l'approche analytique en dehors de l'approximation isotrope peut être testée.

### 3.3 Relation de dispersion projetée de deux dimensions à une dimension

Dans un cristal bidimensionnel hexagonal, la matrice de propagation  $\hat{D}_{ik}(\mathbf{K})$  est identique à celle d'un milieu isotrope, c'est-à-dire :

$$\hat{D}_{ik}(\mathbf{K}) = \mu K^2 \left( \delta_{ik} - \frac{K_i K_k}{K^2} \right) + (\lambda + 2\mu) K^2 \frac{K_i K_k}{K^2}, \quad (2.118)$$

où  $\lambda$  et  $\mu$  sont des coefficients de Lamé à deux dimensions. Quelle que soit la direction du vecteur  $\mathbf{K}$ , les relations de dispersion sont les mêmes. La relation de dispersion longitudinale est :

$$\omega_{//}^2 = (\lambda + 2\mu) K^2. \quad (2.119)$$

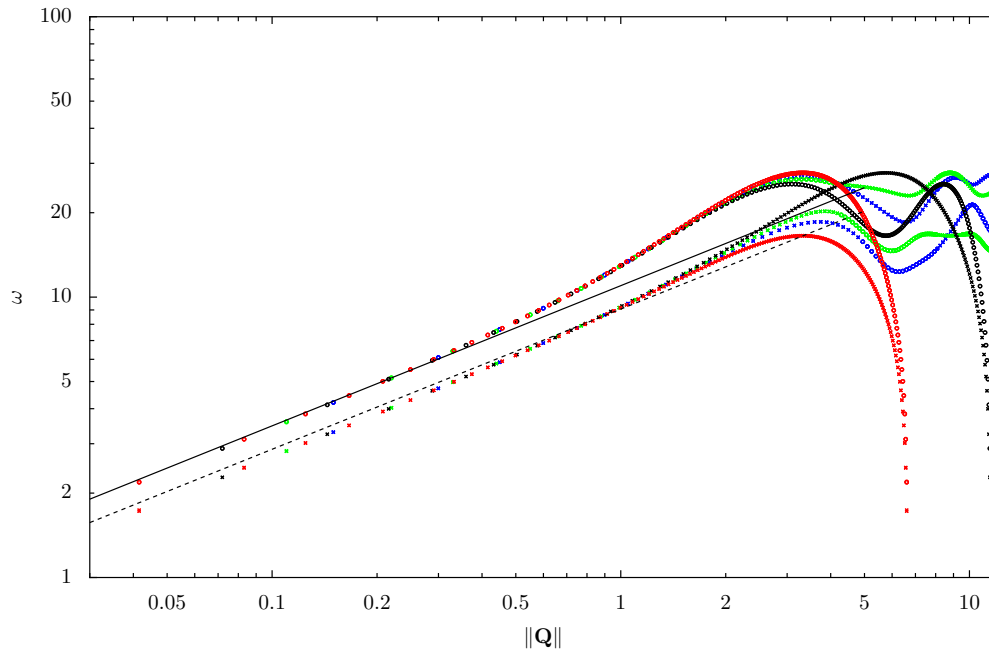


FIGURE 2.7 – Relation de dispersion projetée sur le plan de vecteur normal  $[111]$  d'un cristal de sphères dures de symétrie cubique à faces centrées, de fraction volumique  $\phi = 0,57$  et de taille  $N = 4147200$ , déduite de simulations de dynamique moléculaire. Les couleurs représentent différentes directions du vecteur  $\mathbf{Q}$  dans le plan : rouge pour la direction  $(1\ 0)$  dans la base hexagonale à deux dimensions, noir pour la direction  $(2\ 1)$  dans la même base, vert pour la direction  $(3\ 1)$  et bleu pour la direction  $(4\ 1)$ . Les cercles correspondent aux valeurs propres longitudinales et les croix aux valeurs propres transversales. A deux dimensions, il y a une valeur propre longitudinale et une transversale dans chaque direction. La ligne continue représente la relation de dispersion longitudinale déduite analytiquement sous l'approximation isotrope et donnée par l'équation (2.107). La ligne pointillée représente la relation de dispersion transversale déduite analytiquement sous l'approximation isotrope et donnée par l'équation (2.108).

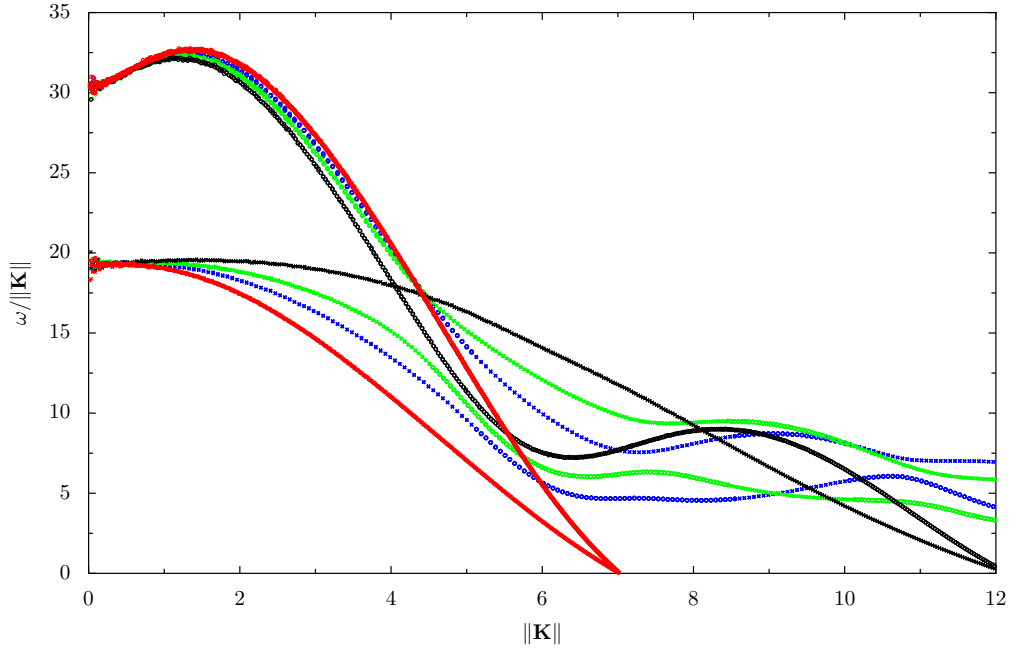


FIGURE 2.8 – Variation de la variable  $\omega/\|\mathbf{K}\|$  en fonction de la norme  $\|\mathbf{K}\|$  à deux dimensions pour un cristal de disques durs de symétrie hexagonale, de fraction volumique  $\phi = 0,85$  et de taille  $N = 160\,000$ , déduite de simulations de dynamique moléculaire. Les couleurs représentent différentes directions du vecteur  $\mathbf{K}$  dans le plan : rouge pour la direction (1 0) dans la base hexagonale à deux dimensions, noir pour la direction (2 1) dans la même base, vert pour la direction (3 1) et bleu pour la direction (4 1). Les cercles correspondent aux valeurs propres longitudinales et les croix aux valeurs propres transversales.

La relation de dispersion transversale est :

$$\omega_{\perp}^2 = \mu K^2. \quad (2.120)$$

Les deux coefficients de Lamé  $\lambda$  et  $\mu$  peuvent donc être déterminés en traçant  $\omega/K$  en fonction de  $K$ . C'est ce qui est fait sur la figure 2.8 à partir de la matrice de corrélation des déplacements dans le cristal bidimensionnel. Les valeurs des coefficients de Lamé sont alors :

$$\lambda = 239, \quad (2.121)$$

$$\mu = 361. \quad (2.122)$$

La fonction de Green du problème qui est l'inverse de la matrice de propagation s'écrit ici :

$$\hat{\mathcal{G}}_{ik}(\mathbf{K}) = \frac{1}{\mu K^2} \left( \delta_{ik} - \frac{K_i K_k}{K^2} \right) + \frac{1}{(\lambda + 2\mu) K^2} \frac{K_i K_k}{K^2}. \quad (2.123)$$

L'étape suivante dans la démarche analytique présentée dans le paragraphe 2.1 serait de calculer la fonction de Green dans l'espace réel. Or, à deux dimensions la transformée de Fourier inverse de la fonction de Green exposée dans l'équation (2.123) diverge. C'est un résultat souligné par Peierls [94]. Pour forcer la convergence, il est possible de calculer la transformée de Fourier inverse de la fonction  $1/(K^2 + \epsilon)$  où  $\epsilon$  se comporte comme l'inverse de la taille du système. Le reste de la démarche présentée dans le paragraphe 2.1 peut être suivi grâce à cette astuce et donne la relation de dispersion associée à la projection des déplacements sur une ligne dans la limite où  $\epsilon$  tend vers 0. Cette relation de dispersion, unique à une dimension, est :

$$\omega^2 = \frac{4\mu(\lambda + 2\mu)}{\lambda + 3\mu} |Q|, \quad (2.124)$$

où  $|Q|$  est la valeur absolue du vecteur du réseau réciproque à une dimension. La relation de dispersion obtenue ici a exactement la même structure que la relation de dispersion longitudinale de l'équation (2.107) correspondant à la projection du déplacement de trois vers deux dimensions dans un milieu isotrope.

La figure 2.9, obtenue à partir de la matrice de corrélation des déplacements projetés sur une ligne, représente  $\omega$  en fonction de la valeur absolue  $|Q|$  du vecteur du réseau réciproque unidimensionnel. La prévision analytique donnée dans l'équation (2.124) correspond parfaitement aux résultats numériques. L'écart d'environ 5% observé entre les prévisions analytiques et les résultats numériques lors de la projection de trois vers deux dimensions est donc en partie dû à l'approximation de Fedorov dans laquelle un milieu isotrope effectif est considéré.

En conclusion, il est montré, dans ce chapitre, que la relation de dispersion régissant une couche, observée au microscope confocal, d'un cristal élastique tridimensionnel est très différente de la relation de dispersion d'un cristal bidimensionnel. Comme remarqué par Peierls [94], un système purement bidimensionnel ne peut posséder un ordre à longue portée car ses fluctuations, ici les corrélations du déplacement, divergent à grande longueur d'onde. En effet, l'intégrale bidimensionnelle  $\langle u^2 \rangle = \int d^2\mathbf{Q} 1/Q^2$  diverge à cause d'une singularité en  $\mathbf{Q} = \mathbf{0}$ . Cependant les fluctuations dans une couche bidimensionnelle appartenant à un solide tridimensionnel se comportent très différemment car l'ordre à longue portée dans la couche requiert la prise en compte de la troisième dimension. Ce fait avait déjà été formulé dans la référence [11] sans être expliqué analytiquement. Dans ce chapitre, il est prouvé que les fluctuations dans une couche bidimensionnelle sont bornées et que la relation de dispersion se comporte comme  $\omega \sim \sqrt{Q}$ .

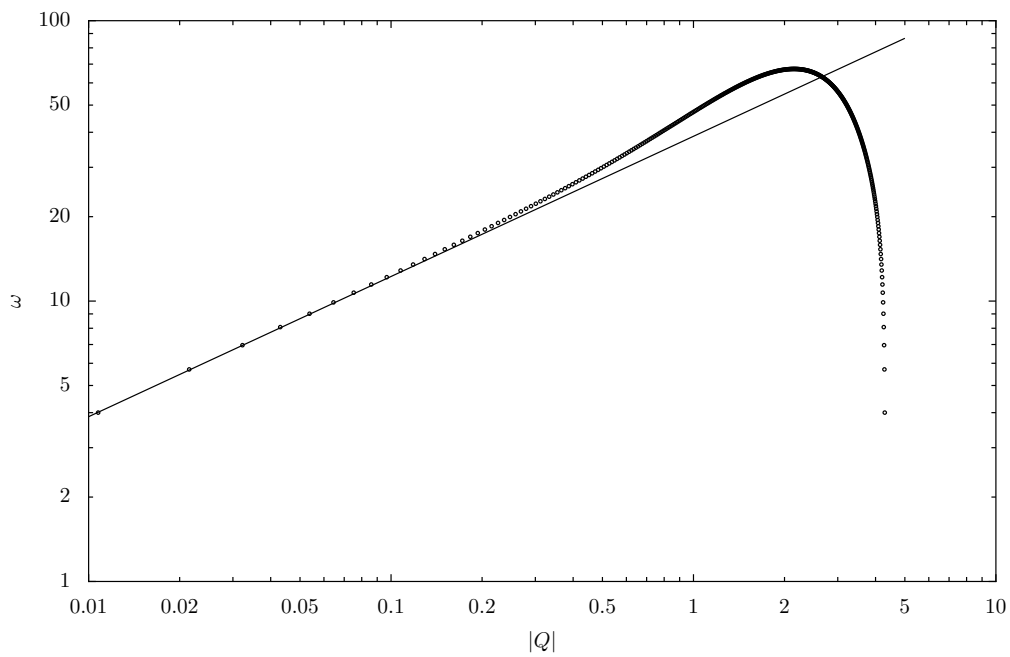


FIGURE 2.9 – Relation de dispersion projetée sur une ligne d'un cristal de disques durs de symétrie hexagonale, de fraction volumique  $\phi = 0,85$  et de taille  $N = 160\,000$ , déduite de simulations de dynamique moléculaire. Les cercles représentent la seule valeur propre existant à 1 dimension en fonction de la valeur absolue  $|Q|$ . La ligne continue correspond à la prédiction analytique donnée par l'équation (2.124).

En ramenant le cristal cubique à un milieu isotrope effectif, comme proposé par Fedorov [36, 88], les constantes élastiques tridimensionnelles peuvent être reliées au comportement élastique observé dans la couche bidimensionnelle avec une précision de 5%. Il est donc possible de déduire des informations sur les constantes tridimensionnelles à partir de l'observation, au microscope confocal, des fluctuations dans une couche de plus faible dimension. Il est intéressant de remarquer que le comportement de l'énergie en  $\omega^2 \sim Q$  se retrouve dans d'autres systèmes où une projection vers un espace de dimension inférieure intervient. C'est notamment le cas dans la référence [66], où l'énergie d'étalement d'une goutte est exprimée en fonction de la dynamique effective de la ligne de contact. L'observation d'une couche bidimensionnelle d'un cristal colloïdal au microscope confocal peut modifier l'interprétation des propriétés élastiques du cristal colloïdal à travers d'autres aspects, comme le fenêtrage [109] ou la valeur du coefficient de Lamé anisotrope  $\nu$  [108].

Enfin, il est important de se demander comment le comportement élastique effectif identifié dans ce chapitre pour des cristaux peut évoluer dans des systèmes moins bien connus tels les milieux désordonnés ou vitreux. Des écarts au cristal parfait en équilibre sont ajoutés de façon contrôlée afin d'étudier leurs effets sur les propriétés élastiques du solide. Les cas d'un cristal polydisperse en rayon et d'un cristal métastable sont traités dans le chapitre 3.





## Chapitre 3

# Propriétés élastiques des cristaux polydisperses ou surchauffés

Dans l'optique de comprendre les propriétés élastiques dans les verres, tout en capitalisant les connaissances accumulées sur les propriétés élastiques des cristaux parfaits, une façon de procéder est d'ajouter progressivement des défauts et du désordre dans les cristaux. Dans ce chapitre, deux types très différents de matériaux sont considérés. Premièrement, du désordre dans le rayon des sphères d'un cristal parfait est ajouté. La polydispersité des rayons des particules est inévitable expérimentalement et est souvent utilisée pour obtenir des verres colloïdaux [46]. Le désordre lié à la polydispersité du rayon des sphères est susceptible de jouer un rôle sur les propriétés élastiques du solide autant que le désordre positionnel inhérent aux verres. Pour étudier l'effet de la seule polydispersité sur les propriétés élastiques d'un solide, un système polydisperse encore cristallin sera étudié. Deuxièmement, un autre type d'écart au cristal parfait à l'équilibre, le cristal surchauffé sera considéré. Le cristal surchauffé est un cristal sans défaut, mais il s'écarte de l'équilibre thermodynamique au même titre que les liquides surfondus et les verres. Il possède, potentiellement, des propriétés élastiques originales. L'intérêt pour les propriétés élastiques du cristal surchauffé date de 1939 [17] et réside dans l'idée qu'une rupture, éventuellement locale, de la stabilité mécanique du solide métastable déclencherait sa fusion homogène. Ceci est à mettre en parallèle avec l'existence d'un excès de modes élastiques mous et localisés, corrélé aux réarrangements dynamiques et au vieillissement des verres [46].

Tout d'abord, les propriétés élastiques d'un cristal polydisperse en rayon seront détaillées et comparées à celles du cristal parfaitement monodisperse. Puis, l'originalité des propriétés élastiques d'un cristal métastable surchauffé sera mise en évidence.

## 1 Propriétés élastiques d'un cristal polydisperse en rayon

Les propriétés élastiques de systèmes désordonnés, tels les polycristaux [15], les quasicristaux [50, 53, 51] et les verres [73, 136, 98], sont originales car elles font intervenir des modes localisés absents dans le cristal parfait. L'étude de ces modes localisés constitue une approche simple pour approfondir la notion de réarrangement dynamique inhérente aux systèmes vitreux. Le concept de réarrangement dynamique a été introduit à la suite d'expériences de diffusion dynamique de la lumière réalisées sur des systèmes colloïdaux vitreux [83, 41]. Ces expériences montrent que la fonction de corrélation de l'intensité lumineuse diffusée par l'échantillon possède deux temps de relaxation. Le temps de relaxation le plus court, nommé temps de relaxation  $\beta$ , correspond à la diffusion des particules dans la cage formée par leurs voisines. Le temps de relaxation le plus long, appelé temps de relaxation  $\alpha$ , correspond à l'évasion des particules de leur cage [41]. La rupture des cages, qui n'a pas lieu dans un cristal parfait à l'équilibre thermodynamique, est un exemple de réarrangement dynamique. Plusieurs références numériques [136] et expérimentales [46, 26] sont en faveur d'une corrélation entre les modes élastiques localisés et les zones de réarrangement dynamique dans les systèmes vitreux.

Par ailleurs, la réalisation expérimentale de verres colloïdaux s'accompagne inévitablement d'une certaine polydispersité des rayons des particules colloïdales utilisées [45, 132]. La polydispersité peut même être un atout pour synthétiser des verres colloïdaux qui ne risquent pas de cristalliser pendant la durée de l'expérience [46]. Cependant, utiliser la polydispersité pour empêcher la cristallisation et maintenir le système dans un état vitreux n'est pas une méthode universelle. Il a été montré numériquement [120, 93] que certains systèmes binaires contenant deux types de particules de tailles différentes comme les liquides de Lennard-Jones binaires de Wahnström et de Kob-Andersen, originellement conçus pour leur grande capacité à former des verres, cristallisaient en fait sur des périodes de temps de l'ordre de 10 à 100  $\mu\text{s}$ . Ces durées n'étaient pas accessibles aux premières simulations de dynamique moléculaire [124] mais restent faibles devant les temps de réalisation expérimentaux. Avant d'envisager l'étude des propriétés élastiques originales des systèmes vitreux, il est donc utile de caractériser l'influence de la polydispersité en rayon sur les propriétés élastiques de systèmes encore cristallins.

Les propriétés mécaniques et en particulier la pression de cristaux de sphères dures bidisperses [57] et polydisperses [9, 96] ont déjà été l'objet d'études numériques et expérimentales. La variation des constantes élastiques avec la polydispersité a

également été étudiée numériquement [86]. Cependant, contrairement au cas d'un fluide de sphères dures dans lequel l'effet de la polydispersité sur la pression est bien décrit théoriquement [106, 107], la variation des propriétés élastiques avec la polydispersité dans un cristal n'est pas encore bien comprise. Notamment, les propriétés élastiques d'un cristal polydisperse ont essentiellement été envisagées dans le cadre de l'élasticité linéaire homogène. Pourtant, la polydispersité en rayon introduit des hétérogénéités dans le système. Ces hétérogénéités sont purement statiques dans le cas d'un cristal polydisperse à l'équilibre. Le cristal polydisperse constitue donc un système simple permettant d'étudier l'effet de l'ajout d'hétérogénéités spatiales sur les propriétés élastiques locales du système, en évitant tout couplage avec la dynamique.

En reprenant les outils utilisés dans le chapitre 2, l'existence d'hétérogénéités spatiales signifie que la matrice de corrélation des déplacements  $\langle \hat{u}_i(\mathbf{K})\hat{u}_k^*(\mathbf{K}) \rangle$  dans l'espace de Fourier ne suffit plus à décrire entièrement les propriétés élastiques du cristal polydisperse. Il faut recourir à la matrice, plus complète, de corrélation de paire  $\langle u_i(\mathbf{R})u_k(\mathbf{R}') \rangle$  dans l'espace réel pour rendre compte de ces hétérogénéités. En effet, dans le cas du cristal parfaitement monodisperse, la symétrie par translation garantit le fait que la matrice de corrélation de paire  $\langle u_i(\mathbf{R})u_k(\mathbf{R}') \rangle$  ne dépend que de la variable  $\mathbf{R} - \mathbf{R}'$ . Alors, la matrice de corrélation  $\langle \hat{u}_i(\mathbf{K})\hat{u}_k^*(\mathbf{K}) \rangle$  dans l'espace de Fourier et la matrice de corrélation de paire  $\langle u_i(\mathbf{R})u_k(\mathbf{R}') \rangle$  dans l'espace réel donnent des informations rigoureusement équivalentes. Dans le cas du cristal polydisperse, au contraire, la symétrie par translation stricte est rompue et la matrice de corrélation de paire  $\langle u_i(\mathbf{R})u_k(\mathbf{R}') \rangle$  dans l'espace réel fournit des informations supplémentaires sur les propriétés élastiques locales du système. Une étude approfondie des propriétés élastiques locales des cristaux polydisperses et la comparaison avec les propriétés élastiques homogènes du cristal monodisperse est donc souhaitable.

Dans ce chapitre, les propriétés élastiques d'un cristal de sphères dures polydisperses sont étudiées par dynamique moléculaire. Les résultats de la littérature obtenus dans le cadre de l'élasticité linéaire homogène sont retrouvés. La variation des constantes élastiques avec la polydispersité est calculée par deux méthodes différentes et les densités de probabilité des états propres dans des cristaux monodisperses et polydisperses sont comparées. L'accent est mis sur les propriétés élastiques locales du système polydisperse. La présence de modes élastiques localisés est mise en évidence dans les cristaux polydisperses et est reliée à la taille variable des cages entourant chaque particule.

Dans un premier temps, le choix de la distribution des rayons dans les simulations de dynamique moléculaire est justifiée. Dans un deuxième temps, la variation

des constantes élastiques avec la polydispersité est calculée par deux méthodes différentes : à partir de la dérivée de la contrainte par rapport à la déformation et à partir de la matrice de corrélation du déplacement dans l'espace de Fourier. Dans un dernier temps, la matrice de corrélation de paire dans l'espace réel et les modes élastiques localisés qu'elle contient sont étudiés.

## 1.1 Définition de la polydispersité et choix de la distribution des rayons

Par définition [96, 9, 86], la polydispersité  $\delta$  est le rapport de l'écart-type de la distribution des rayons et du rayon moyen des sphères. L'équation la définissant est :

$$\delta = \frac{\sqrt{\overline{r^2} - \bar{r}^2}}{\bar{r}}, \quad (3.1)$$

où  $r$  est le rayon des particules sphériques et où le symbole  $\bar{\cdot}$  désigne la moyenne par rapport à la distribution des rayons. La polydispersité est exprimée en pourcentage.

Dans les simulations de dynamique moléculaire, la distribution des rayons est une gaussienne centrée autour de  $\bar{r} = 0,5$ , d'écart-type  $s$  variable et dont les valeurs extrêmes sont tronquées. Les valeurs extrêmes choisies sont  $r_{\min} = 0,46$  et  $r_{\max} = 0,54$ , si bien que la distribution résultante possède la même moyenne  $\bar{r} = 0,5$  que la distribution gaussienne initiale, mais peut avoir un écart-type réel différent de celui imposé. Le choix d'une distribution gaussienne est justifiée par les distributions expérimentales des rayons [58]. La troncation au-dessus de  $r_{\max}$  est due à des contraintes numériques : sans cette limite, l'étape d'initialisation, où les sphères de rayons différents sont positionnées aléatoirement sur les nœuds du réseau de Bravais, échoue aux hautes fractions volumiques car certaines sphères se recouvrent. Les valeurs limites  $r_{\min}$  et  $r_{\max}$  n'ont presque pas d'influence sur la distribution des rayons tant que l'écart-type imposé reste inférieur à  $s = 0,01$ , ce qui correspond à une polydispersité de  $\delta = 2\%$ . Pour des écarts-types imposés supérieurs, compris entre  $0,01 < s \leq 0,04$ , la polydispersité réelle de la distribution des rayons est nettement différente de celle imposée et est recalculée. A titre d'exemple, la figure 3.1 montre la distribution réelle des rayons pour un écart-type imposé de  $s = 0,04$  et une polydispersité réelle de  $\delta = 4,3\%$ .

L'effet de la troncation et de la distribution précise des rayons sur les résultats ne sera pas détaillé. En effet, comme supposé dans la référence [8], en première approximation, seuls les quatre premiers moments de la distribution influent sur les propriétés thermodynamiques du système. Le moment d'ordre  $n$  d'une distribution

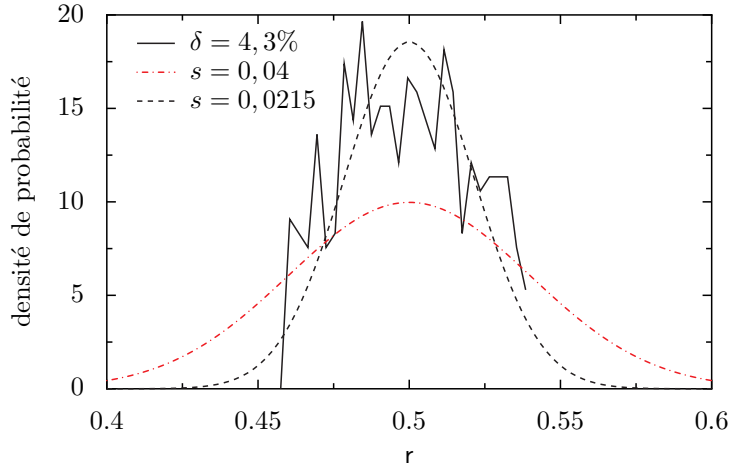


FIGURE 3.1 – Densité de probabilité des rayons pour un système de  $N = 9261$  sphères à la fraction volumique  $\phi = 0,57$  et de polydispersité  $\delta = 4,3\%$ . La courbe noire (trait continu) correspond à la densité de probabilité réelle du système. La courbe rouge (tirets et points) correspond à la gaussienne imposée d'écart-type  $s = 0,04$ . La courbe noire pointillée est la gaussienne la plus proche de la distribution réelle et d'écart-type  $s = 0,043 \times 0,5 = 0,0215$ .

f se définit comme :

$$m^{(n)} = \int dr r^n f(r). \quad (3.2)$$

Le moment d'ordre 0 vaut toujours 1. Le premier moment, la moyenne, n'est pas influencé par la troncation. Le deuxième moment relié à la polydispersité est recalculé. Le troisième moment ne peut être complètement contrôlé dans la distribution choisie mais reste égal à  $\bar{r}^3 = 0,5^3$  à 0,2% près, dans la gamme de polydispersités étudiées. La fraction volumique précise de l'échantillon dépend de la valeur exacte du troisième moment. Afin que tous les résultats soient obtenus à la même fraction volumique  $\phi$ , le volume de la boîte est ajusté une fois que les rayons de toutes les particules ont été choisis.

La troncation des valeurs extrêmes des rayons, nécessaire à l'initialisation numérique du système, ne permet guère d'aller au-delà d'une polydispersité de  $\delta = 4,3\%$ . Expérimentalement, une telle polydispersité est faible mais plusieurs références possèdent des résultats pour des polydispersités d'environ  $\delta = 5\%$  [45, 46, 132].

Par ailleurs, dans la gamme de polydispersité choisie le système semble rester parfaitement cristallin. Dans les simulations réalisées aucun échange de particule n'a jamais été observée. Le concept de polydispersité limite, au-delà de laquelle il n'y aurait plus de transition de phase du premier ordre entre liquide et solide mais plutôt une transition continue à travers un état désordonné ni liquide ni solide, n'est

pas encore parfaitement unifié dans la littérature. La valeur et la définition exacte de cette polydispersité limite diffère selon l'ensemble thermodynamique étudié qui peut être microcanonique [96], canonique [10, 55], isotherme-isobare [87] ou semi-grand canonique [16, 138, 135]. Le dernier ensemble où le nombre de particules, la pression, le potentiel chimique et la distribution des rayons sont fixés mais où les particules de rayon différents peuvent être échangées, semble le plus adapté à l'étude de la *fractionation*. Ce phénomène consiste en la coexistence de phase dont la distribution des rayons peut être différente et semble fondamental à la compréhension de la thermodynamique des systèmes polydisperses [135]. Cependant la littérature s'accorde sur le fait que la polydispersité limite devrait être comprise entre 5% et 12% [16]. Les systèmes étudiés dans ce chapitre étant de polydispersité inférieure à 5% sont donc très vraisemblablement cristallins à l'équilibre thermodynamique. Cela permet de réutiliser les nombreuses techniques développées à propos des cristaux monodisperses pour étudier les propriétés élastiques des cristaux polydisperses.

## 1.2 Pression et constantes élastiques

Comme mentionné dans le paragraphe précédent, la polydispersité est inévitable expérimentalement. Dans un premier temps, ce paragraphe est dédié à l'étude de son influence sur la pression et les constantes élastiques du cristal. La méthode employée dans le chapitre 2 pour calculer les constantes élastiques et qui consiste à diagonaliser les matrices de corrélation des déplacements dans l'espace de Fourier, permet d'avoir accès à la densité de probabilité des états propres de ces matrices mais n'est pas très efficace lorsqu'il s'agit d'obtenir les constantes élastiques seules. En effet, les matrices de corrélation des déplacements convergent lentement dans le temps. Afin d'obtenir les valeurs des constantes élastiques plus rapidement, d'autres méthodes sont possibles. Dans ce paragraphe, les constantes élastiques seront calculées à partir du tenseur des contraintes d'un système légèrement déformé. Dans un second temps, l'effet de la polydispersité sur la densité de probabilité des états propres de la matrice de corrélation des déplacements dans l'espace de Fourier sera exploré. Pour cela, la méthode utilisée dans le chapitre 2 sera adaptée au cas du système polydisperse. Les valeurs des constantes élastiques obtenues par les deux méthodes seront comparées dans le cas monodisperse et dans le cas polydisperse.

Avant d'expliquer le bien-fondé de la méthode permettant d'obtenir les constantes élastiques à partir du tenseur des contraintes d'un système déformé, il est nécessaire de définir précisément la façon dont le tenseur des contraintes est calculé dans les simulations de dynamique moléculaires menées sur un ensemble de sphères

dures.

### 1.2.1 La contrainte en dynamique moléculaire

Pour calculer la contrainte en dynamique moléculaire, il faut donner un sens microscopique et instantané à cette grandeur. La formule admise dans la littérature [39] pour la contrainte  $\sigma_{ij}^{(\alpha)}$  s'exerçant sur une particule  $\alpha$  à un instant donné est :

$$\sigma_{ij}^{(\alpha)} = \frac{1}{V^0} \left( -m v_i^{(\alpha)} v_j^{(\alpha)} + \frac{1}{2} \sum_{\beta} \frac{r_i^{\alpha\beta} r_j^{\alpha\beta}}{\|\mathbf{r}^{\alpha\beta}\|} \Phi'(\|\mathbf{r}^{\alpha\beta}\|) \right), \quad (3.3)$$

où  $V^0$  est le volume total de la boîte de simulation,  $m$  la masse d'une particule,  $v_i^{(\alpha)}$  la vitesse de la particule  $\alpha$  dans la direction  $i$ ,  $r_i^{\alpha\beta} = r_i^{\alpha} - r_i^{\beta}$  la différence de position entre les particules  $\alpha$  et  $\beta$  dans la direction  $i$ ,  $\Phi$  l'énergie potentielle microscopique dépendant de la distance entre deux particules et où la somme sur  $\beta$  se fait sur les particules voisines de la particule  $\alpha$ . La pertinence de cette formule réside dans le fait qu'une fois sommée sur l'ensemble des particules et moyennée, elle redonne le tenseur des contraintes thermodynamiques s'exerçant sur la boîte entière et de formule [34] :

$$\sigma_{ij} = \left\langle \sum_{\alpha} \sigma_{ij}^{(\alpha)} \right\rangle \quad (3.4)$$

$$= -\frac{N k_B T \delta_{ij}}{V^0} + \frac{1}{V^0} \left\langle \sum_{\langle \alpha\beta \rangle} \Phi'(\|\mathbf{r}^{\alpha\beta}\|) \frac{r_i^{\alpha\beta} r_j^{\alpha\beta}}{\|\mathbf{r}^{\alpha\beta}\|} \right\rangle, \quad (3.5)$$

où  $N$  est le nombre total de particules,  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température et où la somme sur  $\langle \alpha\beta \rangle$  désigne la somme sur toutes les paires distinctes.

Dans le cas du potentiel de sphères dures considéré ici, l'énergie potentielle  $\Phi$  n'est pas dérivable. On peut, malgré tout, obtenir une expression de la pression moyenne s'exerçant sur toute la boîte à partir de la vitesse et de la position de chaque particule à un instant donné. En effet, le système est supposé ergodique et la moyenne d'ensemble est identifiée à la moyenne temporelle. Plutôt que la moyenne d'ensemble  $\left\langle \sum_{\langle \alpha\beta \rangle} \Phi'(\|\mathbf{r}^{\alpha\beta}\|) \frac{r_i^{\alpha\beta} r_j^{\alpha\beta}}{\|\mathbf{r}^{\alpha\beta}\|} \right\rangle$  on peut donc calculer la valeur de  $\Phi'(\|\mathbf{r}^{\alpha\beta}\|)$  à un instant donné et moyenné sur le temps ensuite. La dérivée  $\Phi'(\|\mathbf{r}^{\alpha\beta}\|)$  du potentiel est associée à la force  $\mathbf{F}^{\alpha\beta}$  exercée par la particule  $\alpha$  sur la particule  $\beta$  par la relation suivante :

$$\Phi'(\|\mathbf{r}^{\alpha\beta}\|) = -\mathbf{F}^{\alpha\beta} \cdot \hat{\mathbf{r}}^{\alpha\beta}, \quad (3.6)$$

où  $\hat{\mathbf{r}}^{\alpha\beta}$  est le vecteur normalisé reliant les particules  $\alpha$  et  $\beta$ . De plus, la résultante des



forces s'appliquant sur les sphères dures entre deux collisions est nulle, puisqu'elles sont en mouvement rectiligne uniforme. La contrainte moyenne peut donc se réécrire comme :

$$\sigma_{ij} = -\frac{1}{V^0} \frac{1}{T_{\text{tot}}} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left[ \int_0^{T_{\text{tot}}} dt \sum_{\alpha} m v_i^{(\alpha)}(t) v_j^{(\alpha)}(t) \right] \quad (3.7)$$

$$+ \sum_n^{N_{\text{coll}}} \frac{r_i^{\alpha\beta} r_j^{\alpha\beta}}{\|\mathbf{r}^{\alpha\beta}\|} (t_n) \int_{t_n-\epsilon}^{t_n+\epsilon} dt \mathbf{F}^{\alpha\beta}(t) \cdot \hat{\mathbf{r}}^{\alpha\beta}(t) \Big], \quad (3.8)$$

où  $T_{\text{tot}}$  est la durée totale sur laquelle s'effectue la moyenne temporelle,  $N_{\text{coll}}$  est le nombre total de collisions ayant lieu pendant cette durée,  $n$  est le numéro d'une collision,  $t_n$  est la date de cette collision,  $\alpha$  et  $\beta$  sont partenaires dans la collision numéro  $n$ , et l'indication  $(t)$  signifie que la variable précédente est évaluée à l'instant  $t$ . Il reste à exprimer la force  $\mathbf{F}^{\alpha\beta}$  exercée par la particule  $\alpha$  sur la particule  $\beta$ , en fonction des grandeurs connues à chaque instant dans la simulation, c'est-à-dire la vitesse et la position de chaque particule.

L'équation du mouvement associée à la particule  $\beta$  permet notamment d'écrire la relation suivante :

$$\int_{t_n-\epsilon}^{t_n+\epsilon} dt \mathbf{F}^{\alpha\beta}(t) = m \left( \mathbf{v}^{(\beta)}(t_n + \epsilon) - \mathbf{v}^{(\beta)}(t_n - \epsilon) \right) \quad (3.9)$$

$$= m \Delta \mathbf{v}^{(\beta)}. \quad (3.10)$$

Or, la différence de vitesse  $\Delta \mathbf{v}^{(\beta)}$  de la particule  $\beta$  après et avant la collision est connue. Le code suppose que la collision s'effectue entre deux particules  $\alpha$  et  $\beta$  telles que :

$$\Delta \mathbf{v}^{(\beta)} = \frac{\mathbf{r}^{\alpha\beta} \cdot \mathbf{v}^{\alpha\beta}}{\|\mathbf{r}^{\alpha\beta}\|^2} \mathbf{r}^{\alpha\beta}, \quad (3.11)$$

où  $\mathbf{v}^{\alpha\beta}$  est la différence de vitesse entre les particules  $\alpha$  et  $\beta$  juste avant la collision. De façon réciproque, on a :

$$\Delta \mathbf{v}^{(\alpha)} = -\frac{\mathbf{r}^{\beta\alpha} \cdot \mathbf{v}^{\beta\alpha}}{\|\mathbf{r}^{\beta\alpha}\|^2} \mathbf{r}^{\beta\alpha}. \quad (3.12)$$

Ainsi, la conservation de la quantité de mouvement  $m \Delta \mathbf{v}^{(\alpha)} = -m \Delta \mathbf{v}^{(\beta)}$  est vérifiée et deux sphères entrant en collision échangent leur vitesse normale au plan de collision et conservent leur vitesse tangentielle. On obtient finalement l'expression suivante pour la contrainte moyenne s'exerçant sur l'ensemble de la boîte de simu-

lation :

$$\sigma_{ij} = -\frac{1}{V^0} \frac{1}{T_{\text{tot}}} \left[ \int_0^{T_{\text{tot}}} dt \sum_{\alpha} m^{(\alpha)} v_i^{(\alpha)}(t) v_j^{(\alpha)}(t) \right] \quad (3.13)$$

$$+ \sum_n^{N_{\text{coll}}} m \frac{r_i^{\alpha\beta} r_j^{\alpha\beta}}{\|\mathbf{r}^{\alpha\beta}\|} (t_n) \frac{\mathbf{r}^{\alpha\beta} \cdot \mathbf{v}^{\alpha\beta}}{\|\mathbf{r}^{\alpha\beta}\|} \Big]. \quad (3.14)$$

Cette expression permet d'obtenir la contrainte moyenne instantanée à partir des positions et vitesses des particules dans la simulation.

Dans le cristal non déformé, seul les termes diagonaux du tenseur des contraintes persistent. Ils sont quasiment égaux et fournissent la pression exercée sur le solide. Dans le chapitre précédent, quand la pression du solide cristallin était indiquée, elle provenait de ce calcul.

Toute la démarche expliquée ici permet de calculer la pression du cristal de sphères dures à partir des vitesses et des positions de toutes les particules. Cependant, la pression mécanique dans les cristaux colloïdaux expérimentaux est essentiellement transmise par le solvant dans lequel sont immergés les colloïdes, plutôt que par les colloïdes eux-mêmes. Ainsi, la pression calculée dans les simulations de dynamique moléculaire, qui ne fait intervenir que les particules colloïdales, se rapproche plus de la pression osmotique existant dans les solides colloïdaux expérimentaux que de la pression mécanique. La variation de ce type de pression avec l'ajout de polydispersité dans les rayons des particules est l'objet de la suite du paragraphe.

### 1.2.2 Variation de la pression avec la polydispersité

Le premier effet de l'ajout de polydispersité sur les propriétés mécaniques du cristal est le changement de son tenseur des contraintes  $\sigma_{ij}$ .

Les valeurs du tenseur des contraintes, tel qu'il est défini dans le paragraphe ??, peuvent être obtenues numériquement pour différentes polydispersités. Il est constaté, tout d'abord, que l'ajout de la polydispersité ne crée pas de termes hors diagonale dans le tenseur des contraintes. Ces derniers restent environ 1000 fois inférieurs aux termes diagonaux, comme c'est le cas dans le cristal parfaitement monodisperse. De même, les termes diagonaux sont tous égaux entre eux dans le cristal polydisperse, mais leur valeur, c'est-à-dire la pression, change par rapport à celle du cristal monodisperse. La variation de la pression avec la polydispersité est représentée sur la figure 3.2.

Ce qui frappe tout d'abord à propos de la figure 3.2 est que la pression augmente avec la polydispersité. Ce fait a déjà été remarqué dans les mélanges binaires par

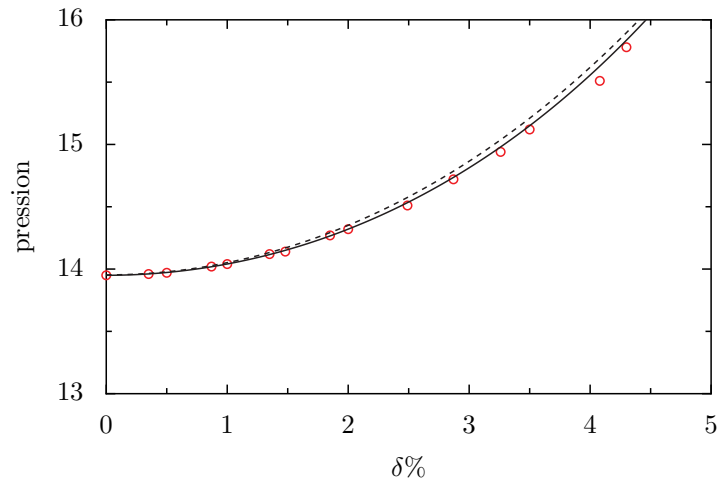


FIGURE 3.2 – Variation de la pression avec la polydispersité  $\delta$  exprimée en pourcentage, pour un système de  $N = 9261$  sphères dures, à la fraction volumique  $\phi = 0,57$ . Les cercles rouges représentent les résultats de dynamique moléculaire obtenus à partir de l’expression de la pression donnée dans l’équation (3.13). La ligne continue correspond à une régression polynomiale de la forme  $P^{\text{poly}} = P^{\text{mono}} + c_1\delta^2 + c_2\delta^4$ , où  $c_1$  et  $c_2$  sont des paramètres ajustables. La ligne constituée de tirets est calculée à partir de l’expression (3.16) donnée par Bartlett et des constantes numériques qu’il fournit dans la référence [9].

Kranendonk *et al* dans la référence [57] : plus la différence entre les rayons des deux espèces du mélange binaire est élevée, plus la pression augmente dans le cristal et la pression est minimale pour le système parfaitement monodisperse. Cette augmentation de la pression avec la polydispersité est étonnante car, dans les liquides, l’effet est inverse : la pression dans le système binaire est toujours inférieure à celle du système monodisperse. Or, la variation de la pression avec la polydispersité dans les liquides est comprise théoriquement [106]. Pour comprendre intuitivement le résultat, il est nécessaire de faire appel à la notion de volume libre [107]. Le volume libre d’une sphère dure est le volume délimité par les enveloppes contenant les sphères dures directement voisines ainsi que leur volume exclu, comme le montre la figure 3.3. La polydispersité imposée dans le fluide permet un meilleur arrangement des sphères les unes par rapport aux autres : les petites sphères s’intercalent entre les grosses ce qui permet au volume libre de chaque sphère d’augmenter, à fraction volumique constante. Une augmentation du volume libre correspond finalement à une diminution de la pression. Dans le cristal, une telle interprétation est fautive puisque la pression augmente au contraire avec la polydispersité. Une première idée pour expliquer l’originalité de la variation de la pression avec la polydispersité dans les cristaux est que le réarrangement des sphères de taille différente est impossible dans les cristaux

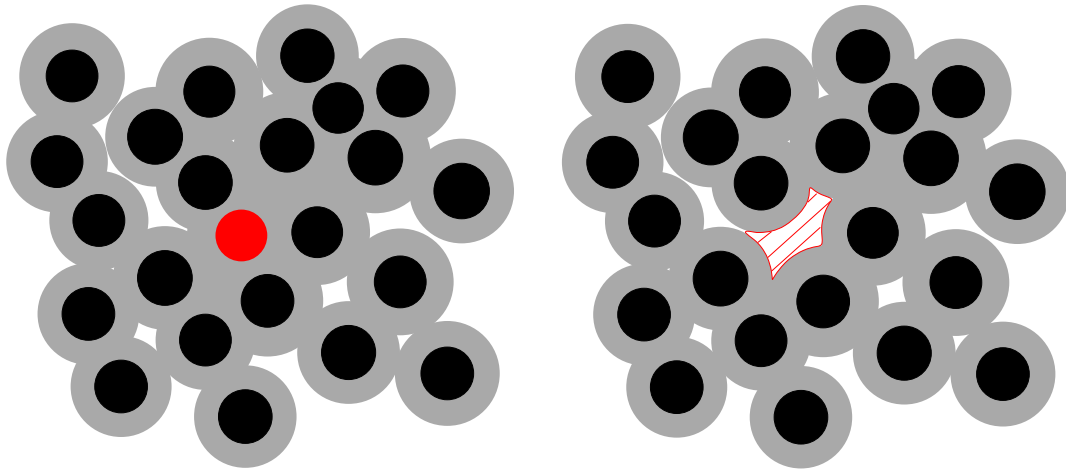


FIGURE 3.3 – Schéma bidimensionnel d'une configuration de disques durs (adapté de la référence [107]). Les disques durs sont représentés en noir. Leur volume exclu est représenté en gris. Retirer le disque rouge central laisse apparaître une zone hachurée en rouge, délimitée par les volumes exclus des disques voisins. Cette zone hachurée correspond au volume libre du disque rouge.

puisque les sphères ne peuvent échanger leur position. Suivant cette idée, Wilding *et al* [135] ont essayé de forcer un agencement raisonné de sphères dans un cristal CFC soumis à un potentiel d'interaction mou. Les grosses sphères sont placées au coin des cubes du réseau CFC et les petites au centre des faces. Il en résulte une nette diminution de la pression par rapport au cas où les sphères de rayons différents sont positionnées aléatoirement sur le réseau, mais cette pression reste supérieure au cas monodisperse. L'ordre dans le cristal a donc un effet plus subtil sur le lien entre pression et polydispersité. Mais ce lien reste encore mal compris.

L'augmentation de la pression avec la polydispersité dans le cristal de sphères dures peut malgré tout être décrite numériquement. La façon dont les sphères de rayons différents sont positionnées sur les nœuds du réseau de Bravais, dans les simulations présentées dans ce chapitre, est purement aléatoire. L'augmentation de la pression avec la polydispersité est donc assez nette. Numériquement cela se traduit essentiellement par le fait que le nombre de collisions par particule et par unité de temps augmente par rapport au cas monodisperse. Ainsi, dans l'équation (3.13), qui donne l'expression utilisée pour calculer la contrainte dans les simulations de dynamique moléculaire, le nombre de termes dans la somme sur les collisions augmente. Il en résulte une augmentation de la pression. L'autre terme qui pourrait jouer un rôle dans l'augmentation de la pression est celui ne dépendant que des vitesses des particules. Dans l'ensemble canonique, d'après le théorème d'équipartition de l'énergie, comme les sphères sont toutes de même masse quel que soit leur

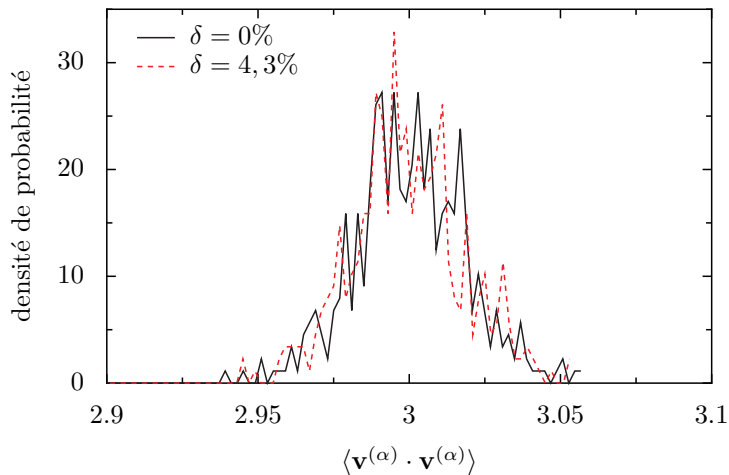


FIGURE 3.4 – Densité de probabilité de la variable aléatoire  $\langle \mathbf{v}^{(\alpha)} \cdot \mathbf{v}^{(\alpha)} \rangle$ , donnant le carré de la vitesse moyenne de chaque particule  $\alpha$ , pour deux polydispersités différentes  $\delta = 0\%$  (ligne continue) et  $\delta = 4,3\%$  (tirets). La moyenne est effectuée dans les deux cas sur 18 000 unités de temps. Les résultats sont obtenus pour un système de  $N = 9261$  sphères dures, à la fraction volumique  $\phi = 0,57$ .

rayon, ce terme devrait valoir en moyenne  $k_B T \delta_{ij}$  pour toutes les sphères. Cela peut être vérifié numériquement. La variable aléatoire  $\langle \mathbf{v}^{(\alpha)} \cdot \mathbf{v}^{(\alpha)} \rangle$  qui prend une valeur différente pour chaque particule  $\alpha$  est définie. Sa densité de probabilité est tracée pour le cristal monodisperse et pour un cristal de polydispersité 4,3%. Dans les deux cas, la moyenne temporelle, figurée par le symbole  $\langle \cdot \rangle$ , est effectuée sur la même durée, soit 18000 unités de temps. Les résultats sont visibles sur la figure 3.4. Sans surprise, la densité de probabilité est très piquée autour de la valeur  $\langle \mathbf{v}^{(\alpha)} \cdot \mathbf{v}^{(\alpha)} \rangle = 3k_B T$  et ne s'élargit pas dans le système polydisperse par rapport au cristal monodisperse. Plus précisément, l'écart-type de la densité de probabilité obtenue pour le cas monodisperse est de  $1,86 \times 10^{-2}$  et celui du cas polydisperse est de  $1,84 \times 10^{-2}$ , soit une différence de 1% environ.

Enfin, il est possible de trouver une loi empirique décrivant l'évolution de la pression avec la polydispersité dans un cristal de sphères dures. C'est ce qui a été fait par Bartlett [8] à partir des conclusions obtenues pour un mélange binaire par Kranendonk *et al* [57]. Le mélange binaire décrit par Kranendonk *et al* dépend de trois paramètres, la fraction volumique  $\phi$  du système total, le rapport  $X$  du nombre de grandes particules sur le nombre total de particules et le rapport  $\psi$  entre le diamètre des grandes et des petites particules. Faire les changements de variables  $\psi \rightarrow 1/\psi$  et  $X \rightarrow 1 - X$ , en même temps, ne change pas la composition du mélange et donc ne change pas sa pression. Ces symétries induisent une forme particulière

pour l'expression de la pression en fonction de la composition  $X$  et du rapport  $\psi$  des rayons. La dépendance de la pression avec la fraction volumique est supposée être polynomiale. L'expression de la pression  $P^{\text{bin}}$  du système binaire est d'après [57] :

$$P^{\text{bin}} = P^{\text{mono}} + \sum_{l,m,n} b_{l,m,n} \phi^l \ln(\psi)^m \sin(m\pi X), \quad (3.15)$$

où  $P^{\text{mono}}$  est la pression dans le système monodisperse à la même fraction volumique et où  $b_{l,m,n}$  sont des constantes à ajuster. Bartlett étend cette expression au cas d'un système polydisperse en identifiant la moyenne, l'écart-type et le troisième moment de la distribution des rayons à leurs équivalents dans le cas du système binaire. Il fournit une expression explicite de la pression  $P^{\text{poly}}$  dans un système polydisperse de sphères dures :

$$P^{\text{poly}} = P^{\text{mono}} + k_B T \sum_{i,j,k} c_{i,j,k} \rho^i (\delta^2)^j \left( \frac{\nu_3 10^8}{\delta^4} \right)^k, \quad (3.16)$$

où  $c_{i,j,k}$  sont des constantes obtenues numériquement par Bartlett, où  $\rho = N/V^0$  est la densité dans la boîte de simulation et où  $\nu_3$  est associée au moment  $m^{(3)}$  d'ordre trois de la distribution des rayons par  $m^{(3)} = m^{(1)}(1 + 3\sqrt{\delta}/10 + \nu_3)$ . L'expression (3.16) ne fait intervenir que des puissances paires de la polydispersité. C'est pourquoi les valeurs numériques de la pression pour différentes polydispersités sont approchées par la régression polynomiale  $P^{\text{poly}} = P^{\text{mono}} + c_1 \delta^2 + c_2 \delta^4$  dans la figure 3.2. De plus, l'expression donnée par Bartlett et obtenue à partir des constantes  $c_{i,j,k}$  qu'il fournit est représentée sur cette même figure. L'écart observé entre les résultats numériques de ce chapitre et l'expression de Bartlett est faible. Il peut être dû au fait que, dans les simulations, le moment  $m^{(3)}$  d'ordre trois n'est pas rigoureusement conservé lorsque la polydispersité augmente. Pour comparer les résultats des simulations de dynamique moléculaire à l'expression de Bartlett, un moment d'ordre trois effectif pour l'ensemble des polydispersités a été choisi. Par ailleurs, dans les simulations, pour pallier le changement dans le moment d'ordre trois, le volume de la boîte de simulation est adapté pour que la fraction volumique reste parfaitement constante. Or, dans l'expression de Bartlett, c'est la densité plutôt que la fraction volumique qui est la grandeur conservée. La densité est reliée à la fraction volumique à l'aide du moment  $m^{(3)}$  d'ordre trois par l'expression suivante :

$$\rho = \frac{3\phi}{4\pi m^{(3)}}. \quad (3.17)$$

Cependant, les résultats obtenus ici et ceux indiqués dans la littérature s'accordent

raisonnablement et montre que l'augmentation de la pression avec la polydispersité est un phénomène connu bien qu'encore mal compris théoriquement.

Maintenant que la variation de la contrainte à déformation nulle avec la polydispersité est décrite, le tenseur des contraintes peut être utilisé pour obtenir l'évolution des constantes élastiques avec la polydispersité.

### 1.2.3 Méthode d'obtention des coefficients contrainte-déformation

Le tenseur des contraintes dans un système légèrement déformé peut être utilisé pour obtenir les constantes élastiques et plus précisément les coefficients contrainte-déformation. En effet, ces derniers sont définis comme la dérivée de la contrainte par rapport à la déformation, prise à déformation nulle, par l'équation (2.24), rappelée ici :

$$B_{ijkl} = \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial \eta_{kl}}(\mathbf{R}). \quad (3.18)$$

L'idée est donc d'évaluer les six composantes du tenseur des contraintes symétrique dans plusieurs systèmes chacun déformé dans une direction différente. Le tenseur de déformation  $\eta_{ij}$  est relié au tenseur  $u_{ij}$  de la dérivée des déplacements par la relation (2.5) suivante :

$$\eta_{ij} = \frac{1}{2} \left( u_{ij} + u_{ji} + \sum_k u_{ki} u_{kj} \right). \quad (3.19)$$

Dans la limite des petites déformations, on peut considérer que le tenseur de déformation  $\eta_{ij}$  se réduit à :

$$\eta_{ij} = \frac{1}{2} \left( u_{ij} + u_{ji} \right). \quad (3.20)$$

La déformation imposée au système dans les simulations de dynamique moléculaire s'exprime directement en fonction du tenseur  $u_{ij}$ , à partir duquel, le tenseur de déformation  $\eta_{ij}$  est déduit. Il y a en tout neuf composantes différentes dans le tenseur de la dérivée des déplacements  $u_{ij}$ . Physiquement une composante correspond à une direction de déformation. Pour chacune de ces directions, il y a deux sens possibles. Chacune des 18 possibilités est réalisée ainsi que le cas d'une déformation nulle. La déformation appliquée est faible de façon à ce que la dépendance du tenseur des contraintes en fonction de la déformation soit approximativement linéaire. La linéarité du tenseur des contraintes avec la déformation est vérifiée sur la figure 3.5 pour trois couples (contrainte, déformation) donnant accès aux trois coefficients contrainte-déformation  $B_{11}$ ,  $B_{12}$  et  $B_{44}$  parmi les 15 couples utiles. Le domaine de linéarité s'étend de façon satisfaisante jusqu'à des déformations de l'ordre de

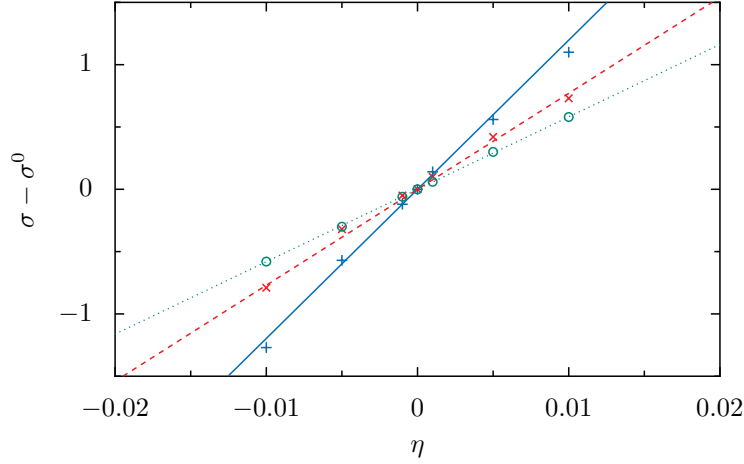


FIGURE 3.5 – Variation de la différence  $\sigma - \sigma^0$  entre la contrainte à une déformation donnée et la contrainte à déformation nulle en fonction de la déformation  $\eta_{ij}$ , pour un système de  $N = 9261$  particules à la fraction volumique  $\phi = 0,57$  et de polydispersité  $\delta = 4,3\%$ . Les plus bleus représentent  $\sigma_{11} - \sigma_{11}^0$  en fonction de la déformation  $\eta_{11}$ . La ligne bleue continue correspond à la droite de pente  $B_{11}$ . Les croix rouges représentent  $\sigma_{11} - \sigma_{11}^0$  en fonction de la déformation  $\eta_{22}$  et la ligne rouge (tirets), la droite de pente  $B_{12}$ . Enfin, les cercles verts représentent  $\sigma_{12} - \sigma_{12}^0$  en fonction de la déformation  $\eta_{12}$  et la ligne pointillée de même couleur, la droite de pente  $B_{44}$ .

$\eta_{ij} = 5 \times 10^{-3}$ . Cette valeur est donc choisie pour calculer les coefficients contrainte-déformation. Ceux-ci sont obtenus à partir de l'équation suivante :

$$B_{ijkl} = \frac{\sigma_{ij}(+\eta_{kl}) - \sigma_{ij}(-\eta_{kl})}{2\eta_{kl}}, \quad (3.21)$$

où  $\eta_{kl}$  est la petite déformation appliquée au système et où  $\sigma_{ij}(+\eta_{kl})$  et  $\sigma_{ij}(-\eta_{kl})$  sont les contraintes associées au système déformé selon  $+\eta_{kl}$  et  $-\eta_{kl}$  respectivement. A partir des coefficients contrainte-déformation et de la pression dans le système à déformation nulle, les modules élastiques  $C_{ijkl}$  ainsi que les coefficients de Lamé peuvent être déduits.

Dans le cas présenté dans le chapitre 2 d'un cristal où tous les rayons ont exactement la même taille, les deux méthodes employées pour obtenir les valeurs des coefficients contrainte-déformation donnent des résultats très proches. La première méthode (méthode 1) est celle utilisée dans le chapitre 2 et correspond au calcul des valeurs propres de la matrice de corrélation des déplacements  $\langle \hat{u}_i(\mathbf{K}) \hat{u}_k^*(\mathbf{K}) \rangle$  dans l'espace de Fourier. La deuxième méthode (méthode 2) est celle détaillée dans ce paragraphe et correspond au calcul du tenseur de contrainte dans un système peu déformé. Le tableau 3.1 donne les valeurs des coefficients contrainte-déformation



	$B_{11}$	$B_{12}$	$B_{44}$
méthode 1	92,7	43,0	51,7
méthode 2	92,0	42,3	51,9

TABLE 3.1 – Valeurs des coefficients contrainte-déformation  $B_{11}$ ,  $B_{12}$  et  $B_{44}$  pour un système parfaitement monodisperse de  $N = 9\,261$  sphères dures à la fraction volumique  $\phi = 0,57$ , déduites des simulations de dynamique moléculaire. La méthode 1 est celle décrite dans le chapitre 2 et la méthode 2 correspond à celle décrite dans le paragraphe 1.2.3.

obtenues avec les deux méthodes, dans le cas d'un système parfaitement monodisperse. La différence entre les deux résultats est au maximum de 1,6%. Cela conforte l'exactitude des deux méthodes employées.

La méthode 2 est beaucoup plus efficace que la méthode 1 en terme de temps de calcul car le tenseur des contraintes converge beaucoup plus vite que la matrice de corrélation des déplacements. Cette deuxième méthode sera donc utilisée pour déterminer la variation des constantes élastiques avec la polydispersité. Puis, dans le cas du système de polydispersité la plus élevée, les valeurs des constantes élastiques obtenues par les deux méthodes seront comparées, afin d'étudier l'effet de l'ajout de la polydispersité sur l'équivalence des deux méthodes.

#### 1.2.4 Constantes élastiques et polydispersité

La méthode présentée dans le paragraphe précédent permet d'obtenir les valeurs des coefficients contrainte-déformation en fonction de la polydispersité. Connaissant la pression dans le système à déformation nulle, les coefficients de Lamé peuvent être déduits.

La figure 3.6 représente le module de compression  $\lambda$ , le module de cisaillement  $\mu$  et le module d'anisotropie  $\nu$  en fonction de la polydispersité. Les coefficients de Lamé augmentent toujours, en valeur absolue, avec la polydispersité. Cette tendance a déjà été remarqué dans la littérature [86] et correspondrait intuitivement à une augmentation de la dureté du matériau avec les défauts engendrés par la polydispersité.

L'interprétation de la variation des coefficients élastiques avec la polydispersité n'est pas aisée. On peut cependant remarquer un comportement intéressant de ces coefficients avec la pression. Comme observé dans le paragraphe 1.2.2, la pression augmente avec la polydispersité pour une fraction volumique constante. La variation des constantes élastiques avec cette pression, pour la même fraction volumique et une polydispersité croissante est représentée sur la figure 3.7. Le comportement des

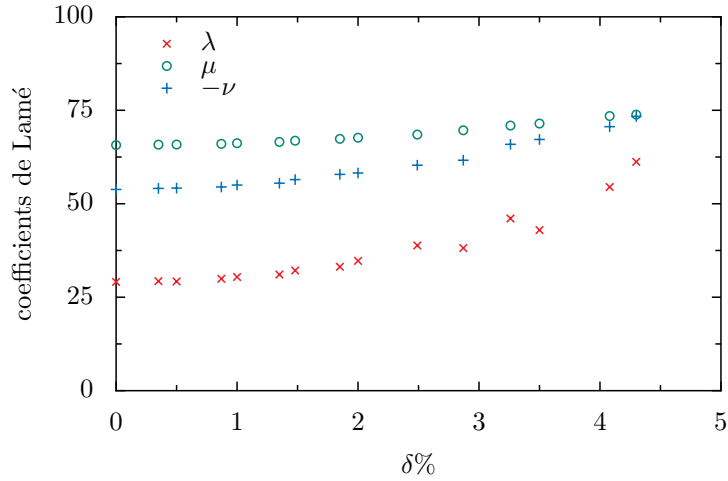


FIGURE 3.6 – Variation des coefficients de Lamé avec la polydispersité pour un système de  $N = 9\,261$  sphères dures à la fraction volumique  $\phi = 0,57$ . Les coefficients de Lamé sont obtenus à partir de la dérivée de la contrainte par rapport à la déformation comme expliquée dans le paragraphe 1.2.3. Les croix rouges représentent le module de compression  $\lambda$ . Les cercles verts correspondent au module de cisaillement  $\mu$ . Les plus bleus représentent l'opposé du module d'anisotropie  $\nu$ .

trois coefficients est très différent mais semble toujours suivre une loi algébrique. Le coefficient de compression  $\lambda$  augmente fortement avec la pression. Son évolution s'approche d'un comportement en  $P^6$ , où  $P$  est la pression. Le coefficient de cisaillement  $\mu$ , au contraire, augmente peu avec la pression, son évolution suit  $P$ . Le coefficient d'anisotropie  $\nu$ , enfin, suit une loi plus classique,  $\nu \sim P^2$ . Cette tendance est notamment retrouvée analytiquement par Stillinger [116] pour un cristal monodisperse de sphères dures de fraction volumique proche de la fraction volumique de l'empilement compact  $\phi_{\text{comp}} \simeq 0,74$ .

Les coefficients élastiques calculés à partir de la dérivée du tenseur des contraintes par rapport à la déformation sont fortement influencés par la polydispersité. Cependant, il y a peu d'approches théoriques pour expliquer ce comportement. Afin d'aller un peu plus loin dans l'interprétation des propriétés élastiques d'un cristal polydispersé, il est utile d'avoir accès non seulement aux constantes élastiques mais aussi à la densité de probabilité des états propres des matrices de corrélation des déplacements  $\langle \hat{u}_i(\mathbf{K}) \hat{u}_k^*(\mathbf{K}) \rangle$  dans l'espace de Fourier. C'est pourquoi la méthode employée dans le chapitre 2 et consistant à diagonaliser les matrices de corrélation des déplacements dans l'espace de Fourier est adaptée au cas du cristal polydispersé dans le paragraphe suivant. C'est aussi l'occasion de comparer les valeurs des constantes élastiques obtenues par les deux méthodes.

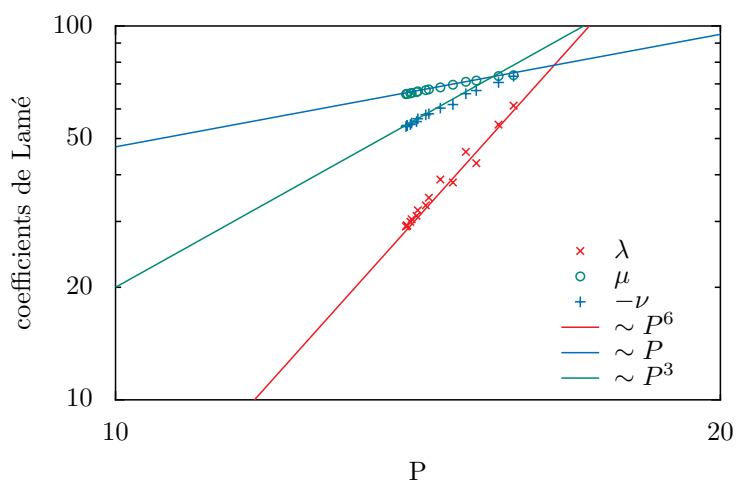


FIGURE 3.7 – Variation des coefficients de Lamé avec la pression  $P$  pour un système de  $N = 9\,261$  sphères dures à la fraction volumique  $\phi = 0,57$  et une polydispersité variable. Les coefficients de Lamé sont obtenus à partir de la dérivée de la contrainte par rapport à la déformation comme expliquée dans le paragraphe 1.2.3. Les croix rouges représentent le module de compression  $\lambda$ . Les cercles verts correspondent au module de cisaillement  $\mu$ . Les plus bleus représentent l’opposé du module d’anisotropie  $\nu$ . Les lignes continues de même couleur que les symboles correspondent chacune au comportement algébrique le plus proche de la variation des coefficients de Lamé avec la pression.

### 1.2.5 Densité des états propres dans l'espace de Fourier et polydispersité

La méthode utilisée dans le chapitre 2, sur un système monodisperse, donne accès à la densité de probabilité des états propres des matrices de corrélation des déplacements dans l'espace de Fourier, mais ne peut être employée telle quelle sur le système monodisperse.

Tout d'abord, cette méthode nécessite l'évaluation du déplacement de chaque particule par rapport à une configuration de référence non déformée. Or, la configuration non déformée naturelle à choisir est celle de l'équilibre mécanique où toutes les particules occupent leur position moyenne. Dans le cas du système monodisperse, cette configuration d'équilibre coïncide avec le réseau de Bravais définissant le cristal parfait. Dans le cas du système polydispersé, les positions moyennes des particules sont légèrement décalées par rapport aux nœuds du réseau de Bravais. En conséquence, les positions moyennes des particules doivent d'abord être calculées pour définir la configuration de référence utile dans le cristal polydispersé. Les déplacements  $\mathbf{u}(\mathbf{R})$  peuvent ensuite être évalués pour chaque particule par rapport à la position de référence  $\mathbf{R}$ . Ensuite, comme dans la méthode employée dans le chapitre 2, les déplacements dans l'espace de Fourier doivent être calculés. Comme la symétrie par translation n'est plus rigoureusement vérifiée dans le cristal polydispersé, le vecteur  $\mathbf{R}$  de la configuration de référence polydispersé ne peut plus s'écrire sous la forme (2.45) :  $\mathbf{R} = \sum_j n_j \mathbf{a}^j$ , où  $n_j$  est un entier compris entre 0 et  $N_j - 1$  et où  $\mathbf{a}^j$  est le vecteur de maille du cristal parfait dans la direction  $j$ . Ainsi le produit scalaire de ce vecteur  $\mathbf{R}$  avec un vecteur  $\mathbf{K} = \sum_j m_j / N_j \mathbf{b}_j$  du réseau réciproque du cristal parfait ne satisfait plus l'équation :

$$\mathbf{R} \cdot \mathbf{K} = \sum_{j=1}^3 2\pi \frac{n_j m_j}{N_j}. \quad (3.22)$$

Cela empêche l'utilisation des algorithmes de transformée de Fourier rapide. Pour obtenir l'expression du déplacement  $\hat{\mathbf{u}}(\mathbf{K})$  dans l'espace de Fourier et en un point du réseau réciproque du cristal parfait, il est nécessaire de calculer la transformée de Fourier « à la main » à partir de sa définition (2.47) rappelée ici :

$$\hat{u}_i(\mathbf{K}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}} u_i(\mathbf{R}). \quad (3.23)$$

Grâce à cette définition, les déplacements sont calculées dans l'espace de Fourier, pour les vecteurs  $\mathbf{K}$  du réseau réciproque parfait. Cela permet de comparer les résultats obtenus dans le cas du cristal parfait et dans le cas du cristal polydispersé

	$B_{11}$	$B_{12}$	$B_{44}$
méthode 1	116,2	71,8	58,2
méthode 2	119,7	76,0	58,1

TABLE 3.2 – Valeurs des coefficients contrainte-déformation  $B_{11}$ ,  $B_{12}$  et  $B_{44}$  pour un système de  $N = 9\,261$  sphères dures à la fraction volumique  $\phi = 0,57$  et de polydispersité  $\delta = 4,3\%$ , déduites des simulations de dynamique moléculaire. La méthode 1 est celle décrite dans le paragraphe 1.2.5 et la méthode 2 correspond à celle décrite dans le paragraphe 1.2.3.

pour les mêmes vecteurs du réseau réciproque. Puis comme dans le chapitre 2, la matrice de corrélation des déplacements dans l'espace de Fourier  $\langle \hat{u}_i(\mathbf{K}) \hat{u}_k^*(\mathbf{K}) \rangle$  est diagonalisée. Les fréquences  $\omega(\mathbf{K})$  sont calculées à partir des valeurs propres de cette matrice de corrélation. La courbe représentative de la variable  $\omega/K$  est finalement tracée en fonction de la norme  $K$  du vecteur du réseau réciproque considéré. Cette courbe est représentée sur la figure 3.8. Les coefficients contrainte-déformation extraits de cette figure peuvent être comparés à ceux obtenus dans le paragraphe précédent, à partir de la dérivée du tenseur des contraintes à déformation nulle. Les résultats sont résumés dans le tableau 3.2. L'écart relatif entre les valeurs des coefficients obtenus par les deux méthodes est un peu plus élevé que dans le cas du système monodisperse. Cet écart atteint 5,5% dans le cas du coefficient  $B_{12}$ . Il peut être expliqué par le fait que même si la polydispersité totale est la même dans les différents systèmes de sphères sur lesquels les deux méthodes ont été appliquées, une même sphère n'a pas toujours le même rayon. La méthode 1, décrite dans ce paragraphe et qui permet d'obtenir les constantes élastiques à partir des fluctuations du déplacement, a toujours lieu sur le même système de sphères exactement. La méthode 2, par contre, déduit les coefficients contrainte-déformation à partir de plusieurs systèmes chacun déformé dans une direction différente et chacun ayant sa propre répartition des rayons. Cependant, l'écart entre les valeurs obtenues par les deux méthodes reste faible et confirme une augmentation des constantes élastiques avec la polydispersité.

L'adaptation de la méthode employée dans le chapitre 2 donne non seulement accès aux valeurs des modules élastiques mais également à la densité de probabilité des états propres des matrices de corrélation du déplacement dans l'espace de Fourier. La densité de ces états propres dans un système de polydispersité  $\delta = 4,3\%$  est comparée à celle dans un système monodisperse à la même fraction volumique sur la figure 3.9. Deux points importants sont à noter à propos de ces deux densités de probabilité. Le premier est que le pic centré sur les grandes valeurs de  $\omega$  est

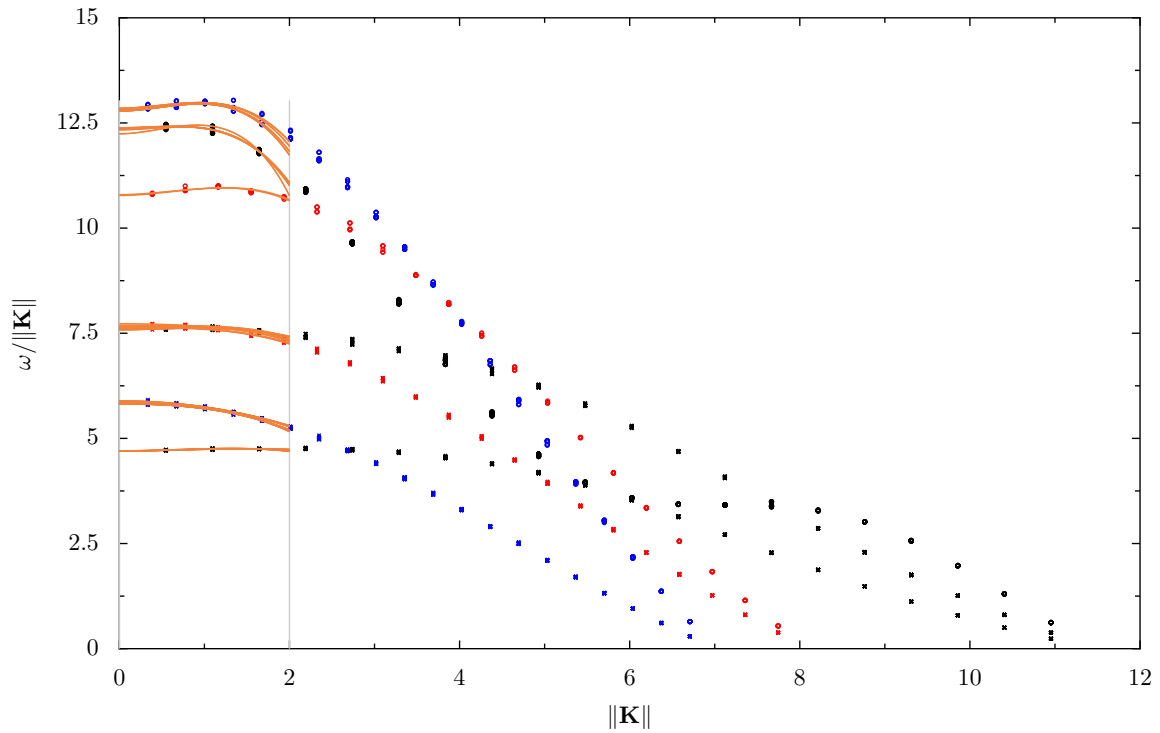


FIGURE 3.8 – Variation de la variable  $\omega/\|\mathbf{K}\|$  en fonction de la norme  $\|\mathbf{K}\|$  du vecteur du réseau réciproque à trois dimensions pour un cristal de  $N = 9\,261$  sphères dures de symétrie cubique à faces centrées, à la fraction volumique  $\phi = 0,57$  et de polydispersité  $\delta = 4,3\%$ . Les couleurs représentent différentes directions du vecteur  $\mathbf{K}$  : bleu pour la direction  $[111]$  dans la base cubique, noir pour la direction  $[110]$  dans la même base et rouge pour la direction  $[100]$ . Les cercles correspondent aux valeurs propres longitudinales et les croix, aux deux valeurs propres transversales. Les courbes orange approchent les données de dynamique moléculaire pour des valeurs de  $\|\mathbf{K}\|$  comprises entre 0 et 2. Ces deux valeurs limites sont signalées par deux lignes verticales grises.

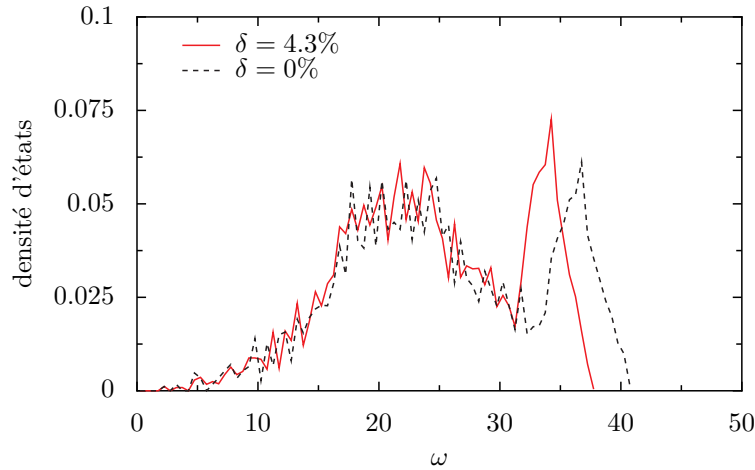


FIGURE 3.9 – Densité de probabilité des états propres de la matrice de corrélation des déplacements dans l'espace de Fourier à trois dimensions pour un système de  $N = 9\,261$  particules, à la fraction volumique  $\phi = 0,59$  et pour deux polydispersités différentes. La courbe rouge continue correspond à un système de polydispersité  $\delta = 4,3\%$  et la courbe noire pointillée au système monodisperse.

décalé vers des valeurs plus faibles pour un système polydisperse. Cet effet, qui sort du cadre de l'élasticité linéaire homogène, sera revu à la lumière des résultats du paragraphe suivant faisant intervenir des modes localisés. Le deuxième point, qui n'est pas visible sur la figure 3.9, est que la branche de la densité de probabilité des états propres de la matrice de corrélation du déplacement dans l'espace de Fourier, se comportant comme  $\omega^2$ , est légèrement déportée vers des valeurs plus élevées de  $\omega$  dans le système polydisperse. Cette branche correspond au domaine où l'élasticité linéaire homogène s'applique, c'est-à-dire où la relation de dispersion se comporte comme  $\omega \sim K$ . Le léger décalage vers des valeurs plus élevées de  $\omega$  dans ce domaine, pour le cristal polydisperse, est directement relié au fait que les constantes élastiques dans le cristal polydisperse sont plus élevées que dans le cristal monodisperse. En résumé, la densité des états propres issus de la matrice de corrélation du déplacement dans l'espace de Fourier se resserre autour d'une valeur intermédiaire de la fréquence  $\omega$  quand la polydispersité augmente, à fraction volumique constante.

La méthode employée ici pour déterminer la densité de probabilité des états propres de la matrice de corrélation des déplacements dans l'espace de Fourier à trois dimensions peut être reproduite pour obtenir la densité de probabilité de ces états propres à deux dimensions. Comme dans le chapitre 2, la densité de probabilité des états propres à deux dimensions est obtenue en considérant les fluctuations du déplacement dans le plan de vecteur normal [111] dans la base cubique. Les densités de probabilité des états propres de la matrice de corrélation des déplacements dans

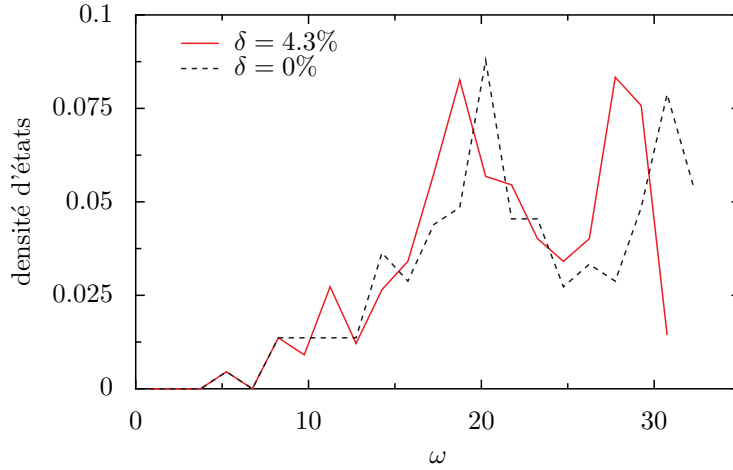


FIGURE 3.10 – Densité de probabilité des états propres de la matrice de corrélation des déplacements dans l'espace de Fourier à deux dimensions pour un système de  $N = 9261$  particules, à la fraction volumique  $\phi = 0,59$  et pour deux polydispersités différentes. Le plan considéré est celui de vecteur normal  $[111]$  dans la base cubique. La courbe rouge continue correspond à un système de polydispersité  $\delta = 4,3\%$  et la courbe noire pointillée au système monodisperse.

l'espace de Fourier à deux dimensions sont représentées sur la figure 3.10, pour le système monodisperse et pour le système de polydispersité  $\delta = 4,3\%$ . Le constat est le même que pour la densité de probabilité des états propres à trois dimensions : le pic autour des grandes valeurs de  $\omega$  est décalé vers des valeurs plus faibles dans le système polydisperse. L'obtention de la densité de probabilité des états propres à deux dimensions par cette méthode bien qu'elle contienne moins d'information que la densité de probabilité des états propres à trois dimensions est utile car elle sera comparée dans le paragraphe suivant à un densité d'états bidimensionnelle obtenue par une méthode différente.

En conclusion, les résultats de ce paragraphe montrent que la polydispersité a un effet non négligeable sur la pression et sur les constantes élastiques du cristal mais aussi sur la densité de probabilité des états propres de la matrice de corrélation des déplacements dans l'espace de Fourier. Jusqu'ici les propriétés élastiques du cristal polydisperse ont été calculées de la même manière que celles d'un cristal parfaitement monodisperse, à partir de la diagonalisation de la matrice de corrélation des déplacements  $\langle \hat{u}_i(\mathbf{K}) \hat{u}_k^*(\mathbf{K}) \rangle$  dans l'espace de Fourier. Cette matrice est évaluée pour un même vecteur  $\mathbf{K}$  du réseau réciproque. *A priori*, la matrice de corrélation de paire dans l'espace réel  $\langle u_i(\mathbf{R}) u_k(\mathbf{R}') \rangle$  fournit des informations supplémentaires qui seront analysées dans le paragraphe suivant.



### 1.3 Modes élastiques localisés

#### 1.3.1 Analyse de la matrice de corrélation des déplacements dans l'espace réel

La matrice de corrélation de paire  $\langle u_i(\mathbf{R})u_k(\mathbf{R}') \rangle$  dans l'espace réel est une matrice de dimension  $dN \times dN$ , où  $d$  est la dimension de l'espace réel et  $N$  le nombre de particules dans le système. Du point de vue du temps de calcul, elle est beaucoup plus longue à diagonaliser que les  $N$  matrices de corrélation dans l'espace de Fourier  $\langle \hat{u}_i(\mathbf{K})\hat{u}_k^*(\mathbf{K}) \rangle$ , de dimension  $d \times d$ . Quand les deux diagonalisations fournissent le même résultat, il est donc plus efficace de se limiter à l'étude des matrices de corrélation dans l'espace de Fourier. C'est ce qu'il se passe dans le cas du cristal monodisperse, comme le montre le paragraphe suivant.

**Cas de référence : le cristal monodisperse** Dans le cadre de l'élasticité linéaire homogène, appliquée à un système cristallin de  $N$  particules à l'équilibre thermodynamique, il a été montré dans le chapitre 2 que la matrice de propagation  $\hat{D}_{ik}(\mathbf{K})$  s'écrivait :

$$\hat{D}_{ik}(\mathbf{K}) = \sum_{jl} A_{ijkl} K_j K_l \quad (3.24)$$

$$= \left[ \frac{v_m}{k_B T N} \langle \hat{u}_i(\mathbf{K})\hat{u}_k^*(\mathbf{K}) \rangle \right]_{ik}^{-1}, \quad (3.25)$$

où  $A_{ijkl}$  sont les coefficients de propagation,  $\mathbf{K}$  un vecteur du réseau réciproque et  $\hat{u}_i$  la transformée de Fourier discrète du vecteur déplacement. C'est pourquoi, l'intérêt s'est porté sur la matrice de corrélation des déplacements pour un même vecteur  $\mathbf{K}$  dans l'espace de Fourier, pour décrire les propriétés élastiques du système.

D'après la définition de la transformée de Fourier discrète donnée dans l'équation (2.47), la matrice de corrélation dans l'espace de Fourier peut s'exprimer en fonction de la matrice de corrélation de paire dans l'espace réel :

$$\langle \hat{u}_i(\mathbf{K})\hat{u}_k^*(\mathbf{K}) \rangle = \left\langle \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} u_i(\mathbf{R}) \sum_{\mathbf{R}'} e^{+i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}'} u_k^*(\mathbf{R}') \right\rangle, \quad (3.26)$$

$$= \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} e^{-i\mathbf{K}\cdot(\mathbf{R}-\mathbf{R}')} \langle u_i(\mathbf{R})u_k(\mathbf{R}') \rangle, \quad (3.27)$$

où l'égalité  $u_k^*(\mathbf{R}') = u_k(\mathbf{R}')$ , vérifiée car  $\mathbf{u}(\mathbf{R}')$  est un vecteur réel, a été utilisée pour passer de la première ligne à la seconde. De plus, dans un cristal monodisperse, la symétrie par translation assure que la matrice de corrélation de paire  $\langle u_i(\mathbf{R})u_k(\mathbf{R}') \rangle$  dans l'espace réel ne dépend que de la différence  $\mathbf{R} - \mathbf{R}'$ . Ainsi, les deux sommes

sur  $\mathbf{R}$  et  $\mathbf{R}'$  de l'équation (3.27) peuvent être reformulées :

$$\langle \hat{u}_i(\mathbf{K}) \hat{u}_k^*(\mathbf{K}) \rangle = \sum_{\mathbf{R}+\mathbf{R}' \in \mathbf{R}-\mathbf{R}'} \sum_{\mathbf{R}-\mathbf{R}'} e^{-i\mathbf{K}\cdot(\mathbf{R}-\mathbf{R}')} \langle u_i(\mathbf{R}) u_k(\mathbf{R}') \rangle, \quad (3.28)$$

$$= N \sum_{\mathbf{R}-\mathbf{R}'} e^{-i\mathbf{K}\cdot(\mathbf{R}-\mathbf{R}')} \langle u_i(\mathbf{R}) u_k(\mathbf{R}') \rangle. \quad (3.29)$$

Finalement,  $\langle \hat{u}_i(\mathbf{K}) \hat{u}_k^*(\mathbf{K}) \rangle / N$  est la transformée de Fourier de la matrice de corrélation de paire  $\langle u_i(\mathbf{R}) u_k(\mathbf{R}') \rangle$ . Une façon équivalente de le formuler est d'écrire :

$$\langle u_i(\mathbf{R}) u_k(\mathbf{R}') \rangle = \frac{1}{N^2} \sum_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot(\mathbf{R}-\mathbf{R}')} \langle \hat{u}_i(\mathbf{K}) \hat{u}_k^*(\mathbf{K}) \rangle. \quad (3.30)$$

Les valeurs propres et les vecteurs propres de la matrice hermitienne  $\langle \hat{u}_i(\mathbf{K}) \hat{u}_k^*(\mathbf{K}) \rangle$  sont connus dans le cristal monodisperse, dans le cadre de l'élasticité linéaire. Ils sont liés à ceux de la matrice de propagation  $\hat{D}_{ik}(\mathbf{K})$ , d'après l'équation (3.25), rappelée plus haut. Plus précisément, les valeurs propres de la matrice  $\langle \hat{u}_i(\mathbf{K}) \hat{u}_k^*(\mathbf{K}) \rangle$  sont égales à l'inverse des fréquences au carré  $1/\omega^{(n)^2}(\mathbf{K})$ , pour  $n$  compris dans l'intervalle  $[1, d]$ , au facteur de proportionnalité  $v_m/(k_B T N)$  près. Ses vecteurs propres sont égaux aux polarisations  $\mathbf{w}^{(n)}(\mathbf{K})$ . Les vecteurs propres sont choisis orthonormés, ainsi :

$$\sum_j w_j^{(n)}(\mathbf{K}) w_j^{(n')*}(\mathbf{K}) = \delta_{n,n'}. \quad (3.31)$$

La matrice de corrélation du déplacement pour un même vecteur  $\mathbf{K}$  dans l'espace de Fourier peut s'écrire en fonction de ses valeurs propres et de ses vecteurs propres orthonormés de la façon suivante :

$$\frac{v_m}{k_B T N} \langle \hat{u}_i(\mathbf{K}) \hat{u}_k^*(\mathbf{K}) \rangle = \sum_n \frac{1}{\omega^{(n)^2}(\mathbf{K})} w_i^{(n)}(\mathbf{K}) w_k^{(n)*}(\mathbf{K}). \quad (3.32)$$

D'après l'équation (3.30), explicitant la matrice de corrélation de paire dans l'espace réel en fonction de la matrice de corrélation dans l'espace de Fourier, il vient :

$$\frac{v_m}{k_B T} \langle u_i(\mathbf{R}) u_k(\mathbf{R}') \rangle = \frac{1}{N} \sum_n \sum_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot(\mathbf{R}-\mathbf{R}')} \frac{1}{\omega^{(n)^2}(\mathbf{K})} w_i^{(n)}(\mathbf{K}) w_k^{(n)*}(\mathbf{K}). \quad (3.33)$$

La matrice de corrélation de paire dans l'espace réel  $\langle u_i(\mathbf{R}) u_k(\mathbf{R}') \rangle$  est une matrice réelle, symétrique puisque  $\langle u_i(\mathbf{R}) u_k(\mathbf{R}') \rangle = \langle u_k(\mathbf{R}') u_i(\mathbf{R}) \rangle$ . Ses valeurs propres et ses vecteurs propres sont donc réels. C'est aussi, plus généralement, une matrice

hermitienne. De plus, les vecteurs  $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}}w_j^{(n)}(\mathbf{K})/\sqrt{N}$  sont orthonormés car :

$$\frac{1}{N} \sum_j \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} w_j^{(n)}(\mathbf{K}) e^{-i\mathbf{K}'\cdot\mathbf{R}} w_j^{(n')*}(\mathbf{K}') = \sum_j \delta_{\mathbf{K},\mathbf{K}'} w_j^{(n)}(\mathbf{K}) w_j^{(n')*}(\mathbf{K}') \quad (3.34)$$

$$= \delta_{n,n'} \delta_{\mathbf{K},\mathbf{K}'} \quad \text{d'après l'équation (3.31).} \quad (3.35)$$

D'après la forme (3.33) de la matrice hermitienne de corrélation de paire dans l'espace réel et parce que les vecteurs  $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}}w_j^{(n)}(\mathbf{K})/\sqrt{N}$  sont orthonormés, les valeurs propres de cette matrice sont égales à  $1/\omega^{(n)2}(\mathbf{K})$  au facteur de proportionnalité  $v_m/k_B T$  près et ses vecteurs propres sont égaux à  $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}}w_j^{(n)}(\mathbf{K})/\sqrt{N}$ . Dans le cas du système monodisperse, les valeurs propres de la matrice de corrélation de paire dans l'espace réel  $\langle u_i(\mathbf{R})u_k(\mathbf{R}') \rangle$  sont donc directement liées à celles de la matrice de corrélation du déplacement  $\langle \hat{u}_i(\mathbf{K})\hat{u}_k^*(\mathbf{K}') \rangle$  pour un même vecteur  $\mathbf{K}$  dans l'espace de Fourier. Elles sont égales à un facteur  $1/N$  près. Ce résultat est valable pour les matrices de corrélation des déplacements à trois dimensions aussi bien que pour les matrices de corrélation des déplacements projetés à deux dimensions. En effet, la démonstration ne fait intervenir que la dépendance de la matrice  $\langle u_i(\mathbf{R})u_k(\mathbf{R}') \rangle$  avec  $\mathbf{R} - \mathbf{R}'$ , qui est aussi valable dans le plan de vecteur normal [111], sur lequel les déplacements sont projetés. Ce qui change à deux dimensions est la dépendance des fréquences  $\omega^{(n)}(\mathbf{K})$  avec la norme du vecteur  $\mathbf{K}$  du réseau réciproque :  $\omega^{(n)}(\mathbf{K}) \sim \sqrt{K}$  au lieu de  $\omega^{(n)}(\mathbf{K}) \sim K$  à trois dimensions, comme cela a été montré dans le chapitre 2. Mais l'existence des valeurs propres n'est pas remise en cause.

L'équivalence entre les valeurs propres de la matrice de corrélation de paire  $\langle u_i(\mathbf{R})u_k(\mathbf{R}') \rangle$  dans l'espace réel et de la matrice de corrélation  $\langle \hat{u}_i(\mathbf{K})\hat{u}_k^*(\mathbf{K}') \rangle$  pour un même vecteur  $\mathbf{K}$  dans l'espace de Fourier peut être vérifiée numériquement. Les densités de probabilité des états propres obtenus pour un cristal monodisperse, à partir de la diagonalisation des deux matrices projetées à deux dimensions sont tracées sur la figure 3.11. Les deux densités de probabilité se recouvrent comme prévu.

Enfin, dans le cas du cristal monodisperse les vecteurs propres de la matrice de corrélation de paire dans l'espace réel peuvent se mettre sous une forme réelle. Dans ce cas, ils sont égaux à :

$$\chi_i^{(n,\mathbf{K})}(\mathbf{R}) = \epsilon_i^{(n,\mathbf{K})} \sin(\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}), \quad (3.36)$$

où  $\epsilon^{(n),\mathbf{K}}$  est la polarisation du mode  $(n, \mathbf{K})$ . Ce résultat est valable à trois et à deux dimensions.

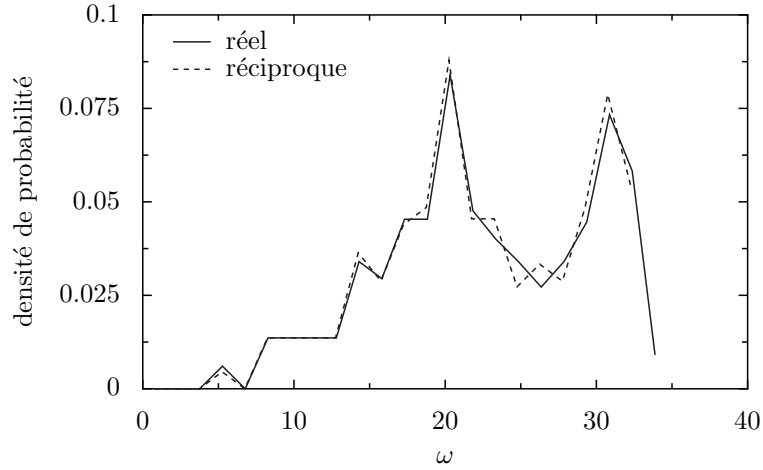


FIGURE 3.11 – Densités de probabilité des états propres élastiques d'un système cristallin monodisperse de  $N = 9\,261$  particules, à la fraction volumique  $\phi = 0,59$ , obtenues à partir des déplacements projetés à deux dimensions. La ligne continue représente la densité d'états correspondant à la diagonalisation de la matrice de corrélation de paire dans l'espace réel. La ligne pointillée correspond à la densité de probabilité des états propres obtenus à partir de la diagonalisation de la matrice de corrélation des déplacements dans l'espace de Fourier.

**Cas du cristal polydisperse** L'équivalence entre la matrice de corrélation de paire dans l'espace réel et la matrice de corrélation du déplacement pour un même vecteur  $\mathbf{K}$  dans l'espace de Fourier, démontrée dans le paragraphe précédent pour un cristal monodisperse, n'est plus vraie pour un cristal polydisperse.

Cela vient du fait que l'invariance par translation stricte est rompue dans le cas du cristal polydisperse. La différence entre les densités de probabilité des états propres obtenus à partir de la diagonalisation de la matrice corrélation de paire dans l'espace réel  $\langle u_i(\mathbf{R})u_k(\mathbf{R}') \rangle$  et de la matrice de corrélation  $\langle \hat{u}_i(\mathbf{K})\hat{u}_k^*(\mathbf{K}) \rangle$  pour même vecteur  $\mathbf{K}$  de l'espace de Fourier est visible sur la figure 3.12. La différence majeure est l'apparition de modes propres de fréquence  $\omega$  élevée, dans la densité d'états correspondant à la diagonalisation de la matrice de corrélation de paire dans l'espace réel. Ainsi, les conséquences de l'ajout de polydispersité dans le cristal sont doubles. La densité de probabilité des états propres d'un système polydisperse obtenus à partir de la matrice de corrélation du déplacement pour même vecteur  $\mathbf{K}$  de l'espace de Fourier, comme fait dans le paragraphe 1.2.5, voit son pic centré autour de valeurs élevées de la fréquence  $\omega$  déporté vers des valeurs plus faibles que dans le cas monodisperse. Ceci est corrélé à l'effet inverse dans la densité d'états obtenue à partir de la diagonalisation de la matrice de corrélation de paire dans l'espace réel, qui possède, au contraire, des modes associés à de grandes valeurs

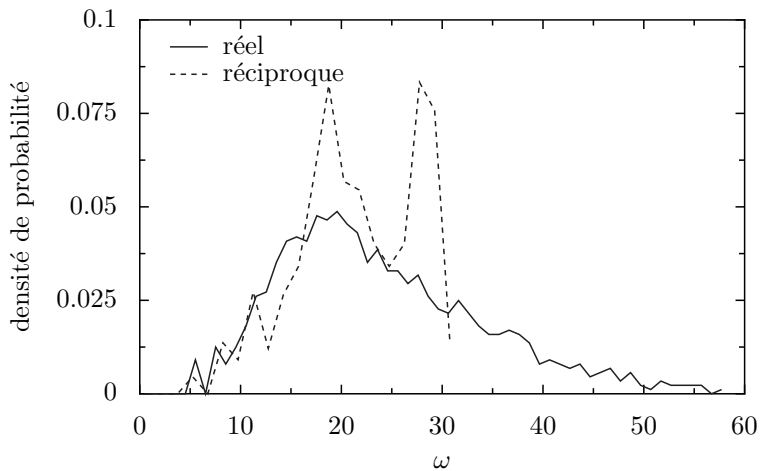


FIGURE 3.12 – Densités de probabilité des états propres élastiques d'un système cristallin de polydispersité  $\delta = 4,3\%$ , de  $N = 9\,261$  particules, à la fraction volumique  $\phi = 0,59$ , obtenues à partir des déplacements projetés à deux dimensions. La ligne continue représente la densité d'états correspondant à la diagonalisation de la matrice de corrélation de paire dans l'espace réel. La ligne pointillée correspond à la densité de probabilité des états propres obtenus à partir de la diagonalisation de la matrice de corrélation des déplacements dans l'espace de Fourier.

de la fréquence  $\omega$  dans le cas d'un cristal polydisperse. Dans les paragraphes qui suivent, l'accent sera mis sur ces modes originaux, dont la fréquence  $\omega$  élevée n'est visible qu'à partir de la diagonalisation de la matrice de corrélation de paire dans l'espace réel.

Il est utile de préciser, à ce stade de l'analyse des densités de probabilité des états propres obtenus à partir de la diagonalisation des matrices dans l'espace réel et dans l'espace de Fourier, que c'est la dépendance des fréquences  $\omega^{(n)}(\mathbf{K})$  avec le vecteur du réseau réciproque  $\mathbf{K}$  qui permet d'obtenir les constantes élastiques homogènes. Or, cette dépendance est directement accessible à partir de la diagonalisation de la matrice de corrélation  $\langle \hat{u}_i(\mathbf{K}) \hat{u}_k^*(\mathbf{K}) \rangle$  pour un même vecteur  $\mathbf{K}$  dans l'espace de Fourier. C'est ce qui a été fait dans le paragraphe 1.2.5. C'est aussi à la matrice de corrélation des déplacements pour un même vecteur  $\mathbf{K}$  dans l'espace de Fourier que donnent accès les expériences de diffusion dynamique de la lumière [56]. Cependant, la matrice de corrélation de paire dans l'espace réel fournit bien plus d'informations que la matrice de corrélation dans l'espace de Fourier. En particulier, la matrice de corrélation dans l'espace de Fourier se déduit de la matrice de corrélation de paire dans l'espace réel par la relation :

$$\langle \hat{u}_i(\mathbf{K}) \hat{u}_k^*(\mathbf{K}) \rangle = \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} e^{-i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}')} \langle u_i(\mathbf{R}) u_k(\mathbf{R}') \rangle. \quad (3.37)$$

Ainsi, analyser la matrice de corrélation de paire dans l'espace réel dans le cas du cristal polydisperse fournit un éclairage nouveau et plus riche sur les propriétés élastiques du solide. Cela justifie son étude à part entière. De plus, la matrice de corrélation de paire dans l'espace réel peut être obtenue expérimentalement à partir de l'observation au microscope confocal du solide colloïdal. C'est pourquoi l'observation directe des solides colloïdaux au microscope confocal apporte des informations supplémentaires sur les propriétés élastiques des solides colloïdaux par rapport aux résultats issus d'expériences de diffusion dynamique de la lumière.

### 1.3.2 Taux de participation global

Comme montré dans le paragraphe précédent, dans le cas du cristal polydisperse, la diagonalisation de la matrice de corrélation de paire a un intérêt particulier. Afin de caractériser un peu mieux ses vecteurs propres, la variable appelée taux de participation global peut être utilisée. Elle a été introduite en 1970 dans la référence [12] et quantifie la fraction de particules participant effectivement à un mode propre.

Pour un mode propre de la matrice de corrélation de paire  $\langle u_i(\mathbf{R})u_k(\mathbf{R}') \rangle$  associé au vecteur propre  $\chi_i(\mathbf{R})$  et à la fréquence  $\omega$ , le taux de participation global du mode est défini par :

$$P_r(\omega) = \frac{1}{N \sum_{\mathbf{R}} \left( \sum_i \chi_i(\mathbf{R})^2 \right)^2}. \quad (3.38)$$

Autrement dit, le taux de participation global est lié à la norme du vecteur propre à la puissance quatre. Afin de mettre en évidence l'utilité de cette définition pour distinguer les modes localisés des modes étendus, il est d'abord nécessaire de définir plus précisément ces deux notions.

Les modes localisés sont définis, assez intuitivement, par le fait que le vecteur propre associé à ce mode a une valeur élevée au niveau d'une particule et est quasiment nul partout ailleurs. Dans le cas limite où le vecteur propre est nul partout sauf dans une direction  $j$  particulière au niveau d'une particule  $\mathbf{R}_0$ , la normalisation de ce vecteur impose

$$\chi_i(\mathbf{R}) = \begin{cases} 1 & \text{si } \mathbf{R} = \mathbf{R}_0 \text{ et } i = j \\ 0 & \text{sinon.} \end{cases} \quad (3.39)$$

Le calcul du taux de participation global pour un tel mode donne :

$$P_r(\omega) = \frac{1}{N \times 1^2} \quad (3.40)$$

$$= \frac{1}{N}. \quad (3.41)$$

Ainsi, pour un mode très localisé dans un système contenant un grand nombre de particules, le taux de participation global tend vers zéro.

A l'inverse un mode étendu, comme ceux rencontrés dans le cristal monodisperse, a pour expression :

$$\chi_i(\mathbf{R}) = \epsilon_i \sin(\mathbf{R} \cdot \mathbf{K}), \quad (3.42)$$

où  $\mathbf{K}$  est un vecteur du réseau réciproque et où  $\epsilon_i$  est la polarisation du mode dans la direction  $i$ . Dans le cas limite où  $\mathbf{K} = \mathbf{0}$  et où le vecteur propre est égal à une constante  $\chi_i(\mathbf{R}) = c$  dans toutes les directions de l'espace, la normalisation du vecteur propre impose :

$$\sum_i \sum_{\mathbf{R}} \chi_i^2(\mathbf{R}) = dNc^2 = 1, \quad (3.43)$$

où  $d$  est le nombre de dimensions du problème. Le calcul du taux de participation global pour un tel mode donne :

$$P_r(\omega) = \frac{1}{N \sum_{\mathbf{R}} \left( \sum_i c^2 \right)^2} \quad (3.44)$$

$$= \frac{1}{N \sum_{\mathbf{R}} (dc^2)^2} \quad (3.45)$$

$$= \frac{1}{N \times Ndc^2 \times dc^2} \quad (3.46)$$

$$= 1. \quad (3.47)$$

Ainsi le mode le plus étendu dans un cristal monodisperse possède un taux de participation de 1.

Dans un cristal monodisperse, le taux de participation global peut également être calculé, de façon exacte, pour tous les modes tels que  $\mathbf{K} \neq \mathbf{0}$ . Dans le cristal monodisperse, les modes sont étendus et de la forme (3.42), rappelée ici :

$$\chi_i(\mathbf{R}) = \epsilon_i \sin(\mathbf{R} \cdot \mathbf{K}), \quad (3.48)$$

Le taux de participation global s'exprime donc ainsi :

$$P_r(\omega) = \frac{1}{N \sum_{\mathbf{R}} \left( \sum_i \chi_i(\mathbf{R})^2 \right)^2} \quad (3.49)$$

$$= \frac{1}{N \left( \sum_i \epsilon_i^2 \right)^2 \sum_{\mathbf{R}} \sin^4(\mathbf{R} \cdot \mathbf{K})}. \quad (3.50)$$

La somme  $\sum_i \epsilon_i^2$  dépend de la condition de normalisation qui impose :

$$\sum_i \epsilon_i^2 \sum_{\mathbf{R}} \sin^2(\mathbf{R} \cdot \mathbf{K}) = 1. \quad (3.51)$$

En approchant la somme discrète  $\sum_{\mathbf{R}} \sin^2(\mathbf{R} \cdot \mathbf{K})$  par une intégrale, il vient :

$$\sum_{\mathbf{R}} \sin^2(\mathbf{R} \cdot \mathbf{K}) = \frac{N}{2}. \quad (3.52)$$

Ainsi, la condition de normalisation se réduit à :

$$\sum_i \epsilon_i^2 = \frac{2}{N}. \quad (3.53)$$

De même, la somme discrète  $\sum_{\mathbf{R}} \sin^4(\mathbf{R} \cdot \mathbf{K})$  intervenant dans l'expression (3.50) du taux de participation peut être évaluée en l'approchant par une intégrale. Le résultat est donné par l'équation suivante :

$$\sum_{\mathbf{R}} \sin^4(\mathbf{R} \cdot \mathbf{K}) = \frac{3}{8}N. \quad (3.54)$$

Le taux de participation global pour tous les modes  $\mathbf{K} \neq \mathbf{0}$  est donc égal à :

$$P_r(\omega) = \frac{1}{N \sum_{\mathbf{R}} \left( \sum_i \epsilon_i^2 \sin^2(\mathbf{R} \cdot \mathbf{K}) \right)^2} \quad (3.55)$$

$$= \frac{1}{N(2/N)^2 \times 3N/8} \quad (3.56)$$

$$= \frac{2}{3}. \quad (3.57)$$

Dans le cristal monodisperse le taux de participation global vaut 2/3 pour tous les modes sauf pour les modes tels que  $\mathbf{K} = \mathbf{0}$  où il vaut 1. Ce résultat est valable aussi bien à deux qu'à trois dimensions puisqu'il provient de la forme sinusoïdale des modes propres, vérifiée à deux et à trois dimensions.



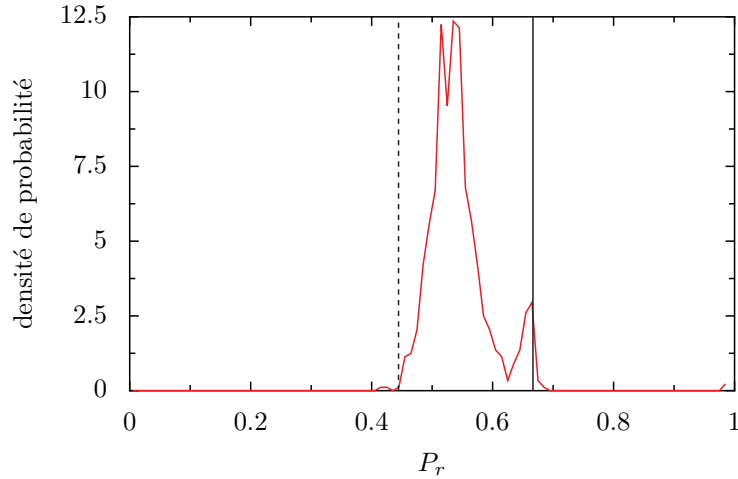


FIGURE 3.13 – Densité de probabilité du taux de participation global projeté à deux dimensions, pour un système monodisperse de  $N = 9\,261$  particules, à la fraction volumique  $\phi = 0,59$ . La courbe continue rouge représente la densité de probabilité du taux de participation obtenu à partir de la diagonalisation de la matrice de corrélation de paire  $\langle u_i(\mathbf{R})u_k(\mathbf{R}') \rangle$  projetée dans l'espace réel à deux dimensions. La moyenne a été effectuée sur 190 000 unités de temps. La ligne verticale noire continue est positionnée au niveau de la valeur limite  $P_r = 2/3$ . La ligne verticale noire pointillée est positionnée au niveau de la valeur limite  $P_r = 4/9$

La figure 3.13 représente la densité de probabilité du taux de participation global pour un cristal monodisperse. Dans cette figure, le taux de participation est obtenu numériquement à partir de la diagonalisation de la matrice de corrélation de paire  $\langle u_i(\mathbf{R})u_k(\mathbf{R}') \rangle$  projetée à deux dimensions dans l'espace réel. La présence de deux modes de taux de participation égal à 1 est visible et correspond aux deux modes tels que  $\mathbf{K} = \mathbf{0}$ . Cette densité de probabilité possède, de plus, un pic attendu, bien que peu élevé, autour de la valeur  $2/3$ . Mais, l'essentiel des valeurs se répartit entre 0.44 et 0.67. Cela peut être dû au fait que les modes propres de valeurs propres proches sont susceptibles de se combiner pour des valeurs élevées de la norme  $K$  d'un vecteur réseau réciproque, quand l'hypothèse d'une déformation homogène ne tient plus.

Considérons les deux vecteurs propres longitudinaux à deux dimensions :

$$\chi^{(1)}(\mathbf{R}) = \hat{\mathbf{K}}^{(1)} \sin(\mathbf{R} \cdot \mathbf{K}^{(1)}), \quad (3.58)$$

$$\chi^{(2)}(\mathbf{R}) = \hat{\mathbf{K}}^{(2)} \sin(\mathbf{R} \cdot \mathbf{K}^{(2)}), \quad (3.59)$$

où  $\hat{\mathbf{K}}^{(1)}$  et  $\hat{\mathbf{K}}^{(2)}$  sont les polarisations longitudinales. Ces vecteurs sont considérés comme normés pour une raison expliquée dans la suite. Les deux vecteurs propres

$\chi^{(1)}$  et  $\chi^{(2)}$  peuvent se combiner pour des valeurs élevées des normes  $K^{(1)}$  et  $K^{(2)}$ . La combinaison linéaire de ces deux vecteurs s'écrit de façon générale telle que :

$$\chi(\mathbf{R}) = \alpha \hat{\mathbf{K}}^{(1)} \sin(\mathbf{R} \cdot \mathbf{K}^{(1)}) + \beta \hat{\mathbf{K}}^{(2)} \sin(\mathbf{R} \cdot \mathbf{K}^{(2)}), \quad (3.60)$$

où  $\alpha$  et  $\beta$  sont les coefficients de la combinaison linéaire. La prise en compte des deux coefficients  $\alpha$  et  $\beta$  permet de considérer que les polarisations  $\hat{\mathbf{K}}^{(1)}$  et  $\hat{\mathbf{K}}^{(2)}$  sont de norme unité. L'expression générale du taux de participation global associé au vecteur  $\chi = \alpha\chi^{(1)} + \beta\chi^{(2)}$  issu d'une combinaison linéaire peut être obtenue. Elle s'appuie, comme précédemment, sur la condition de normalisation, qui impose ici que :

$$\alpha^2 + \beta^2 = \frac{2}{N}. \quad (3.61)$$

A partir de la condition de normalisation et en approchant de nouveau les sommes discrètes par des intégrales, le taux de participation global peut être calculé et vaut :

$$P_r = \frac{1}{N^2 \left( 3/8(\alpha^4 + \beta^4) + (1/2 + \hat{\mathbf{K}}^{(1)} \cdot \hat{\mathbf{K}}^{(2)})\alpha^2\beta^2 \right)} \quad (3.62)$$

Il dépend des coefficients  $\alpha$  et  $\beta$  de la combinaison linéaire et du produit scalaire  $\hat{\mathbf{K}}^{(1)} \cdot \hat{\mathbf{K}}^{(2)}$  entre les deux polarisations. Le cas le plus extrême de combinaison entre les deux vecteurs  $\chi^{(1)}$  et  $\chi^{(2)}$  a lieu pour  $\alpha^2 = \beta^2 = 1/N$ . Par ailleurs, le produit scalaire  $\hat{\mathbf{K}}^{(1)} \cdot \hat{\mathbf{K}}^{(2)}$  peut prendre deux valeurs limites, dans le cas de la projection sur un plan hexagonal. Pour le mettre en évidence, il est nécessaire de rappeler que dans le plan hexagonal, les vecteurs normés du réseau direct exprimés dans une base orthonormée sont :

$$\mathbf{a}^1 = (1, 0) \quad \text{et} \quad \mathbf{a}^2 = \left( \frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2} \right). \quad (3.63)$$

Les vecteurs normés du réseau réciproque exprimés dans la même base sont donc :

$$\mathbf{b}_1 = \left( \frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2} \right) \quad \text{et} \quad \mathbf{b}_2 = (0, 1). \quad (3.64)$$

Les vecteurs  $\mathbf{K}^{(1)}$  et  $\mathbf{K}^{(2)}$  du réseau réciproque s'écrivent de la façon suivante :

$$\mathbf{K}^{(1)} = \frac{m_1^{(1)}}{N_1} \mathbf{b}_1 + \frac{m_2^{(1)}}{N_2} \mathbf{b}_2 \quad (3.65)$$

$$\mathbf{K}^{(2)} = \frac{m_1^{(2)}}{N_1} \mathbf{b}_1 + \frac{m_2^{(2)}}{N_2} \mathbf{b}_2, \quad (3.66)$$

où  $N_1$  et  $N_2$  sont le nombre de particules totales dans les deux directions  $\mathbf{a}^1$  et  $\mathbf{a}^2$  et

où  $m_1^{(1)}$  et  $m_1^{(2)}$  d'une part et  $m_2^{(1)}$  et  $m_2^{(2)}$  d'autre part appartiennent respectivement aux intervalles  $[0, N_1 - 1]$  et  $[0, N_2 - 1]$ . Ainsi les deux valeurs limites prises par le produit scalaire sont :

- $\hat{\mathbf{K}}^{(1)} \cdot \hat{\mathbf{K}}^{(2)} = \mathbf{b}_1 \cdot \mathbf{b}_2 = -1/2$  si  $m_2^{(1)} = 0$  et  $m_1^{(2)} = 0$
- $\hat{\mathbf{K}}^{(1)} \cdot \hat{\mathbf{K}}^{(2)} = 1$  si les deux vecteurs longitudinaux sont quasiment alignés.

Cela correspond aux deux valeurs limites suivantes pour le taux de participation :

$$P_r = \frac{2}{3} \quad (3.67)$$

$$P_r = \frac{4}{9}. \quad (3.68)$$

Ces deux valeurs peuvent expliquer l'existence d'un pic secondaire dans la densité de probabilité du taux de participation de la figure 3.13 compris entre 0,44 et 0,67.

Maintenant que le taux de participation de chaque mode dans le cristal monodisperse est connu, l'effet de la polydispersité sur la densité de probabilité du taux de participation peut être étudiée. La figure 3.14 représente cette densité de probabilité pour trois valeurs de polydispersité différentes. Plus la polydispersité croît et plus le pic principal dans la densité de probabilité du taux de participation global se décale vers des valeurs faibles. Cela montre que, de manière générale, la polydispersité entraîne une localisation des modes propres élastiques. De plus, la présence de sphères polydisperses en rayon s'accompagne de l'apparition de modes pour lesquels le taux de participation est inférieur à 0,1. Ces modes sont complètement absents dans le cristal monodisperse et leur nombre augmente quand la polydispersité croît.

La polydispersité a donc pour conséquence de créer des modes extrêmement localisés. Comme le montre la figure 3.15, représentant le taux de participation global des modes en fonction de leur fréquence  $\omega$ , les modes très localisés semblent associés à des fréquences élevées. De plus, pour la polydispersité la plus élevée  $\delta = 4,3\%$ , les taux de participation sont également faibles pour certaines valeurs plus faibles de la fréquence, en particulier pour  $10 < \omega < 15$ . Enfin, quelle que soit la polydispersité, les modes de fréquences  $\omega$  les plus faibles conservent un taux de participation global élevé, autrement dit, sont étendus. Chacune de ces trois observations sera développée dans le paragraphe suivant à l'aide d'un taux de participation local.

### 1.3.3 Taux de participation local

Dans le paragraphe précédent, l'analyse du taux de participation global  $P_r$  a mis à jour l'existence de modes très localisés, tels que  $P_r < 0,1$ , dans le cristal polydispense. Ces modes sont associés principalement à des valeurs élevées de la

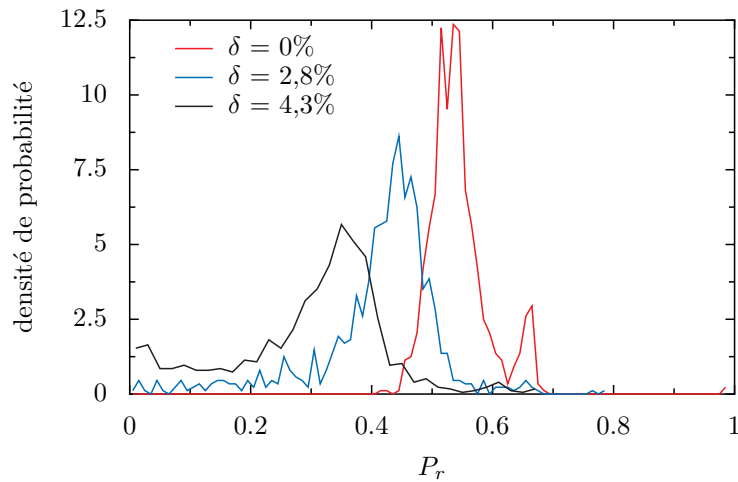


FIGURE 3.14 – Densité de probabilité du taux de participation global projeté à deux dimensions, pour un système de  $N = 9\,261$  particules, à la fraction volumique  $\phi = 0,59$  et pour différentes polydispersités. Le taux de participation est obtenu à partir de la diagonalisation de la matrice de corrélation de paire projetée dans l'espace réel à deux dimensions  $\langle u_i(\mathbf{R})u_k(\mathbf{R}') \rangle$ . La courbe rouge correspond à un système de polydispersité  $\delta = 0\%$ , pour lequel la moyenne de la matrice de corrélation a été effectuée sur 190 000 unités de temps. La courbe bleue correspond à un système de polydispersité  $\delta = 2,8\%$ , pour lequel la moyenne de la matrice de corrélation a été effectuée sur 160 000 unités de temps. La courbe noire correspond à un système de polydispersité  $\delta = 4,3\%$ , pour lequel la moyenne de la matrice de corrélation a été effectuée sur 160 000 unités de temps.

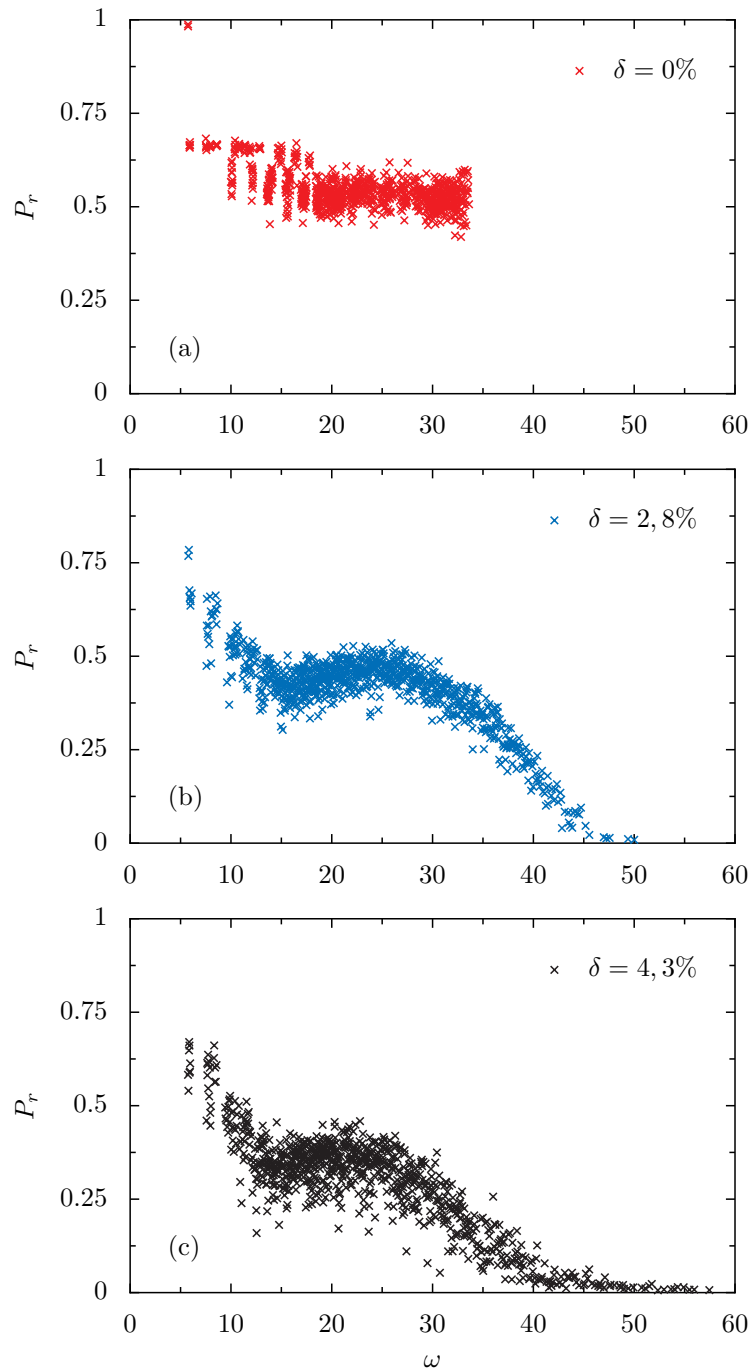


FIGURE 3.15 – Courbe représentant le taux de participation global  $P_r$  en fonction de la fréquence  $\omega$ , pour un système de  $N = 9\,261$  particules, à la fraction volumique  $\phi = 0,59$  et dont les déplacements sont projetés à deux dimensions. La figure (a) correspond à une polydispersité de  $\delta = 0\%$ . La figure (b) correspond à une polydispersité de  $\delta = 2,8\%$ . La figure (c) correspond à une polydispersité de  $\delta = 4,3\%$ . Pour chaque polydispersité, le taux de participation et la fréquence  $\omega$  sont obtenus à partir de la diagonalisation de la matrice de corrélation de paire dans l'espace réel à deux dimensions, moyennée sur les mêmes durées que celles indiquées dans la figure 3.14.

fréquence  $\omega$  mais aussi à certaines valeurs faibles de cette fréquence.

Trouver l'origine de ces modes localisés revient à déterminer sur quelles particules ils se localisent. Pour cela, plusieurs auteurs [29, 30, 26, 46] ont utilisé un taux de participation local. Pour un mode propre élastique associé à la fréquence propre  $\omega$  et défini par le vecteur propre  $\chi_i(\mathbf{R})$  de la matrice de corrélation de paire dans l'espace réel, le taux de participation local de la particule  $\mathbf{R}$  est défini par :

$$p_r(\omega, \mathbf{R}) = \sum_i \chi_i^2(\mathbf{R}). \quad (3.69)$$

Bien sûr, le taux de participation global est associé au taux de participation local par la relation suivante :

$$P_r(\omega) = \frac{1}{N \sum_{\mathbf{R}} p_r^2(\omega, \mathbf{R})}. \quad (3.70)$$

Si le taux de participation global est faible, il y a des chances pour que le taux de participation local soit élevé sur une ou quelques particules et très faible partout ailleurs.

La carte bidimensionnelle du taux de participation local correspondant aux 30 modes de taux de participation global le plus faible est représentée sur la figure 3.16. Ces modes sont également associés à des fréquences propres  $\omega$  élevées. Chaque mode est localisé sur une ou quelques particules comme le laissait prévoir le fait que le taux de participation global soit inférieur à  $P_r < 0,1$ . La somme des 30 premiers modes de taux de participation global le plus faible se localise donc sur 30 régions du plan comme montré sur la figure 3.16.

On peut montrer que les particules sur lesquelles les modes se localisent sont corrélées aux particules les moins mobiles. Celles-ci peuvent être définies comme les particules dont la cage créée par leurs voisines est la plus étroite. Une façon simple de quantifier l'effet de cage autour d'une particule  $\mathbf{R}$  est de tracer l'écart quadratique moyen de cette particule en fonction du temps. L'écart quadratique moyen d'une particule est noté  $D(\mathbf{R}, \Delta t)$  et est défini par :

$$D(\mathbf{R}, \Delta t) = \langle \|\mathbf{r}(\mathbf{R}, t + \Delta t) - \mathbf{r}(\mathbf{R}, t)\|^2 \rangle, \quad (3.71)$$

où  $\mathbf{r}(\mathbf{R}, t)$  est la position de la particule  $\mathbf{R}$  à l'instant  $t$  et où le symbole  $\langle \cdot \rangle$  correspond à la moyenne d'ensemble assimilée ici à une moyenne temporelle. L'écart quadratique moyen ne dépend donc que de l'intervalle de temps  $\Delta t$  choisi. La moyenne de l'écart quadratique moyen sur les différentes particules  $\mathbf{R}$  est notée  $\overline{D}(\Delta t)$  et la variation de cette moyenne avec l'intervalle de temps  $\Delta t$  est tracée sur la figure 3.17. La première partie de cette courbe correspond aux intervalles de temps les plus courts pendant

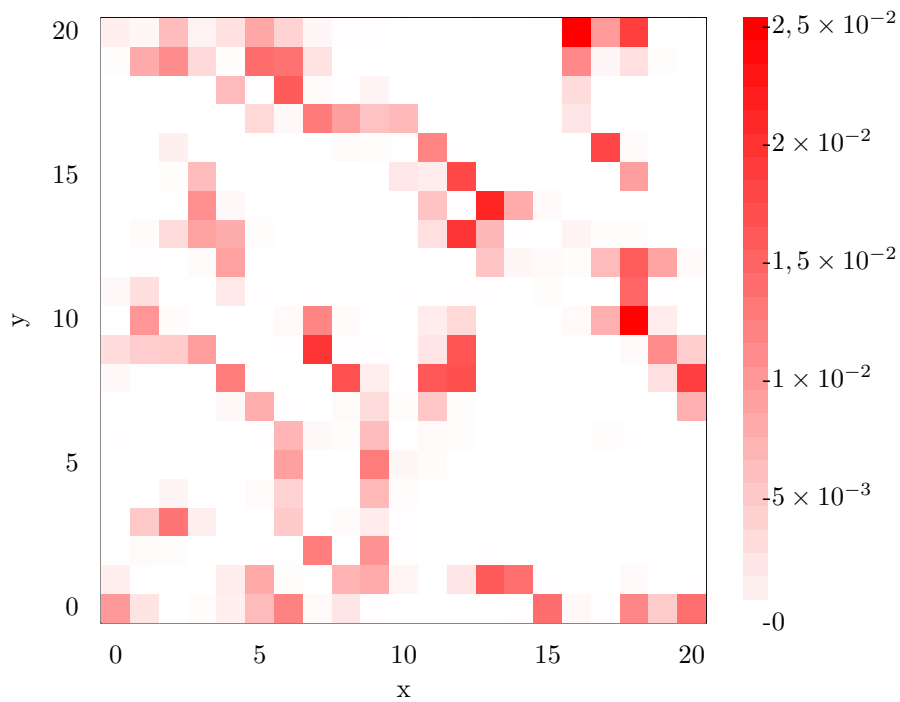


FIGURE 3.16 – Carte bidimensionnelle du taux de participation local pour les 30 modes de taux de participation global le plus faible, pour un système de  $N = 9\,261$  particules, à la fraction volumique  $\phi = 0,59$  et de polydispersité  $\delta = 4,3\%$ . Le taux de participation local est obtenu à partir de la diagonalisation de la matrice de corrélation de paire projetée dans l'espace réel  $\langle u_i(\mathbf{R})u_k(\mathbf{R}') \rangle$  et moyennée sur 160 000 unités de temps. La valeur du taux de participation local est indiquée par la couleur : blanc pour les valeurs les plus faibles et rouges pour les valeurs les plus élevées.

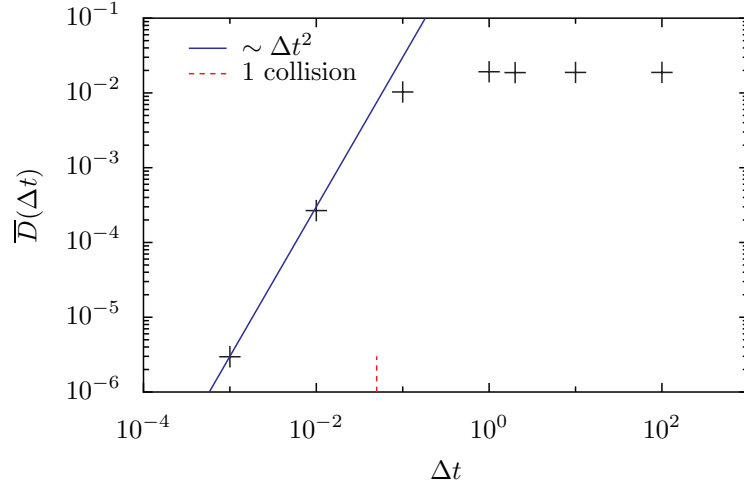


FIGURE 3.17 – Variation de l'écart quadratique moyen  $\overline{D}(\Delta t)$ , moyenné sur les différentes particules du plan, en fonction de l'intervalle de temps  $\Delta t$ , pour un système de  $N = 9\,261$  particules, à la fraction volumique  $\phi = 0,59$  et de polydispersité  $\delta = 4,3\%$ . Les croix représentent les données issues des simulations de dynamique moléculaire. La moyenne temporelle est effectuée sur 10 000 pas de temps. La moyenne notée par  $\overline{\phantom{x}}$  est effectuée sur les 441 particules du plan de vecteur normal [111]. La ligne bleue continue correspond à  $\overline{D}(\Delta t) \sim \Delta t^2$ . La ligne rouge pointillée indique le temps moyen qui s'écoule entre deux collisions par particule.

lesquels les particules ne subissent presque aucune collision. Dans ce cas,

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t) = \mathbf{v}\Delta t, \quad (3.72)$$

où  $\mathbf{v}$  est la vitesse de la particule entre  $t$  et  $t + \Delta t$ . Cette vitesse est constante si la particule ne subit aucune collision pendant cet intervalle. Ainsi l'écart quadratique moyen se comporte aux temps courts de la façon suivante :

$$D(\mathbf{R}, \Delta t) \sim \Delta t^2. \quad (3.73)$$

La figure 3.17 confirme ce comportement pour les petites valeurs de l'intervalle de temps  $\Delta t$ . A l'inverse, dans la limite où  $\Delta t$  est grand, les particules ressentent la cage créée par leurs voisines et leur écart quadratique moyen se stabilise autour d'une valeur constante.

Qualitativement, l'écart quadratique moyen  $D(\Delta t, \mathbf{R})$  associé à chaque particule suit la même évolution avec l'intervalle de temps  $\Delta t$  que l'évolution moyennée donnée dans la figure 3.17. Cependant, comme les sphères sont polydisperses en rayon, la valeur précise sur laquelle l'écart quadratique moyen se stabilise aux temps longs



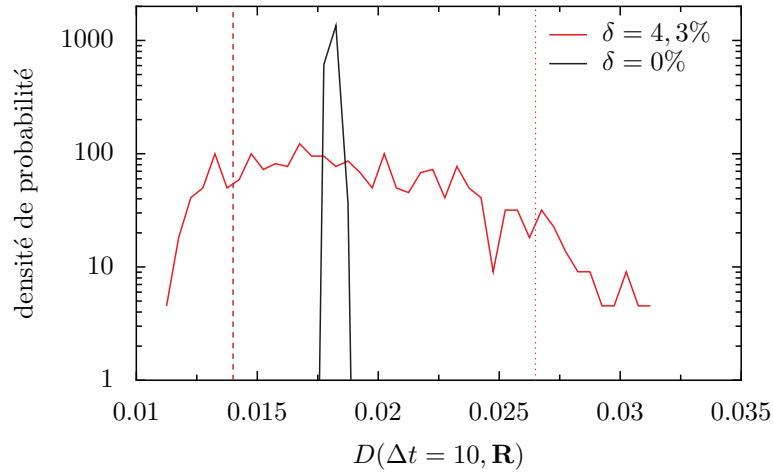


FIGURE 3.18 – Densité de probabilité de la valeur de l'écart quadratique moyen  $D(\Delta t, \mathbf{R})$  aux temps longs pour différentes sphères. L'écart quadratique moyen  $D(\Delta t, \mathbf{R})$  est évalué pour chaque sphère à  $\Delta t = 10$ . La courbe rouge correspond à un système de  $N = 9\,261$  particules, à la fraction volumique  $\phi = 0,59$  et de polydispersité  $\delta = 4,3\%$ . La courbe noire correspond au système monodisperse contenant le même nombre de particules et à la même fraction volumique. Pour les deux systèmes de polydispersités différentes, l'écart quadratique moyen  $D(\Delta t, \mathbf{R})$  est moyenné sur 10 000 unités de temps. La ligne verticale constituée de tirets est tracée à la valeur seuil  $D(\Delta t, \mathbf{R}) = 0,014$ , en-dessous de laquelle les particules sont considérées comme peu mobiles. La ligne verticale pointillée est tracée à la valeur seuil  $D(\Delta t, \mathbf{R}) = 0,0265$ , au-dessus de laquelle les particules sont considérées comme très mobiles. Ces deux valeurs seuils sont justifiées dans le texte.

est différente pour chaque sphère. La densité de probabilité de la valeur aux temps longs de l'écart quadratique moyen pour les différentes sphères du plan considéré est représentée sur la figure 3.18. Cette densité de probabilité est beaucoup plus large pour un système de polydispersité  $\delta = 4,3\%$  que pour un système parfaitement monodisperse. Cela se comprend aisément : pour un système cristallin monodisperse, toutes les sphères ont exactement la même cage alors que, pour un système polydispersé, certaines sphères voient leur zone de mobilité réduite ou au contraire élargie du fait de la taille variable de leurs voisins.

Les sphères ayant une cage de petite taille correspondent aux sphères dont la valeur de l'écart quadratique moyen aux temps longs est faible. Ici, la valeur critique  $D_c$  de l'écart quadratique moyen  $D(\Delta t, \mathbf{R})$  en-dessous de laquelle la particule  $\mathbf{R}$  est considérée comme peu mobile est choisie à  $D_c = 0,014$ . Le choix de cette valeur sera expliqué par la suite. La figure 3.19 représente sur une même carte bidimensionnelle la valeur du taux de participation local des 30 modes les plus localisés et la position des particules dont l'écart quadratique moyen  $D(\Delta t, \mathbf{R})$  se stabilise

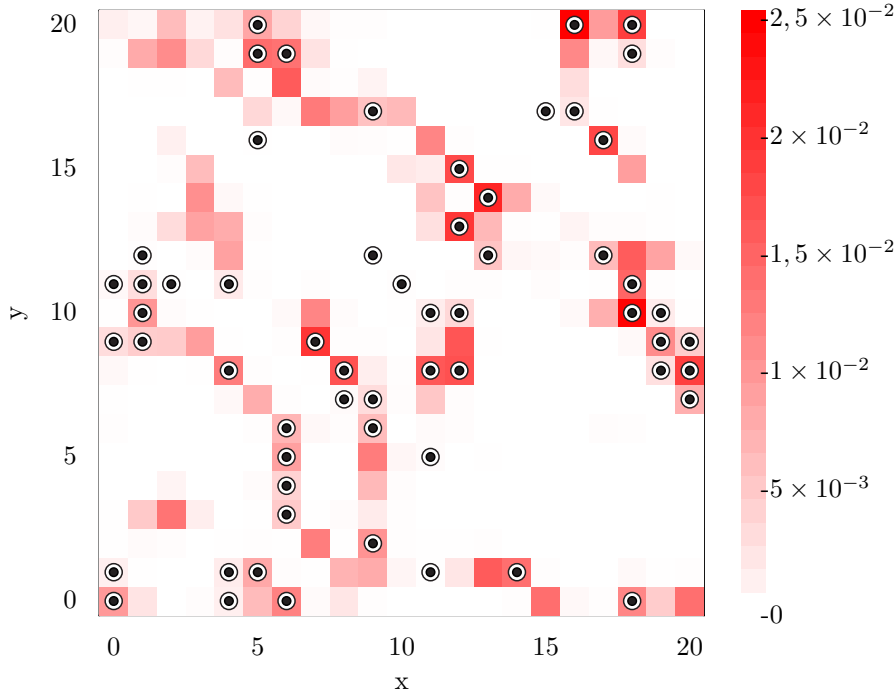


FIGURE 3.19 – Carte bidimensionnelle du taux de participation local pour les 30 modes de taux de participation global le plus faible et des positions des sphères d'écart quadratique moyen vérifiant  $D(\Delta t, \mathbf{R}) < 0,014$ , pour un système de  $N = 9261$  particules, à la fraction volumique  $\phi = 0,59$  et de polydispersité  $\delta = 4,3\%$ . Le taux de participation est obtenu comme indiqué dans la légende de la figure 3.16. La valeur du taux de participation local est indiquée par la couleur : blanc pour les valeurs les plus faibles et rouges pour les valeurs les plus élevées. L'écart quadratique moyen est obtenu comme indiqué dans la légende de la figure 3.18. Les cercles noirs correspondent aux positions des sphères peu mobiles.

aux temps longs autour d'une valeur inférieure à  $D_c$ . La corrélation entre les particules sur lesquelles les modes élastiques se localisent et celles de faible mobilité est visible. La valeur critique  $D_c$  est choisie de façon à ce que la corrélation entre les deux grandeurs soit maximale. Afin d'avoir une idée du nombre de particules telles que  $D(\Delta t, \mathbf{R}) < D_c$ , la valeur critique  $D_c$  est indiquée par une ligne verticale sur la figure 3.18 montrant la densité de probabilité de l'écart quadratique moyen  $D(\Delta t, \mathbf{R})$  pour les différentes particules.

Dans le but de quantifier la corrélation spatiale entre les modes localisés et la position des particules les moins mobiles, le coefficient de corrélation suivant a été mis au point. Deux variables aléatoires associées au taux de participation local et à l'écart quadratique moyen sont définies pour chaque particule. La première variable aléatoire, notée  $X$ , vaut 1, si le taux de participation local  $p_r(\mathbf{R})$  de la particule  $\mathbf{R}$

considérée est supérieur à une valeur seuil, notée  $p_{rc}$  et 0 sinon :

$$X(\mathbf{R}) = \begin{cases} 1 & \text{si } p_r(\mathbf{R}) > p_{rc} \\ 0 & \text{sinon.} \end{cases} \quad (3.74)$$

Dans l'équation précédente, le taux de participation local considéré est le taux de participation local moyen des 30 modes les plus localisés. Le choix de la valeur seuil  $p_{rc}$  sera expliqué dans la suite. Puis, pour tenir compte de l'extension des modes localisés au voisinage immédiat des particules sur lesquelles le taux de participation local est le plus élevé, la variable aléatoire  $Y$  est définie de la façon suivante :

$$Y(\mathbf{R}) = \begin{cases} 1 & \text{si } \begin{cases} D(\mathbf{R}) < D_c \text{ et } p_r(\mathbf{R}) > p_{rc}, \\ D(\mathbf{R}) < D_c \text{ et } p_r(\mathbf{R}) \leq p_{rc} \text{ et non}(\mathcal{E}), \\ D(\mathbf{R}) \geq D_c \text{ et } p_r(\mathbf{R}) > p_{rc} \text{ et } \mathcal{E}, \end{cases} \\ 0 & \text{si } \begin{cases} D(\mathbf{R}) \geq D_c \text{ et } p_r(\mathbf{R}) \leq p_{rc}, \\ D(\mathbf{R}) \geq D_c \text{ et } p_r(\mathbf{R}) > p_{rc} \text{ et non}(\mathcal{E}), \\ D(\mathbf{R}) < D_c \text{ et } p_r(\mathbf{R}) \leq p_{rc} \text{ et } \mathcal{E}, \end{cases} \end{cases} \quad (3.75)$$

où l'événement  $\mathcal{E} = \{D(\mathbf{R}') < D_c \text{ et } p_r(\mathbf{R}') > p_{rc}\}$  correspond au cas où il existe un voisin direct  $\mathbf{R}'$  de la particule  $\mathbf{R}$  considérée qui correspond à la fois à un taux de participation local élevé et à une particule peu mobile. Ainsi, dans le cas général, les particules peu mobiles et de taux de participation local élevé ont une variable  $Y(\mathbf{R})$  égale à 1. A l'inverse, les particules mobiles et de taux de participation local faible ont une variable  $Y(\mathbf{R})$  égale à 0. De plus, l'effet de voisinage est pris en compte. Les particules peu mobiles, qui sont associées à un taux de participation local faible, ont une variable  $Y(\mathbf{R})$  nulle si elles sont dans le voisinage immédiat de particules à la fois peu mobiles et dont le taux de participation local est élevé. Dans ce cas, la zone sur laquelle le mode se localise est considérée comme déjà détectée par la variable  $Y(\mathbf{R}) = 1$  des particules voisines. A l'inverse, les particules mobiles associées à un taux de participation local élevé ont une variable  $Y(\mathbf{R})$  égale à 1 si elles se trouvent dans le voisinage immédiat de particules à la fois peu mobiles et dont le taux de participation local est élevé. Dans ce cas, l'identification du mode localisé est étendu aux particules voisines. Les cas où une particule peu mobile est identifiée dans une région éloignée de tout mode localisé correspond à  $Y(\mathbf{R}) = 1$ . Le cas opposé où aucune particule peu mobile n'est identifiée près d'une zone où le taux de participation local est élevé correspond à  $Y(\mathbf{R}) = 0$ . Ensuite, le coefficient de corrélation entre les deux variables aléatoires  $X$  et  $Y$  est calculé. Il est défini par le

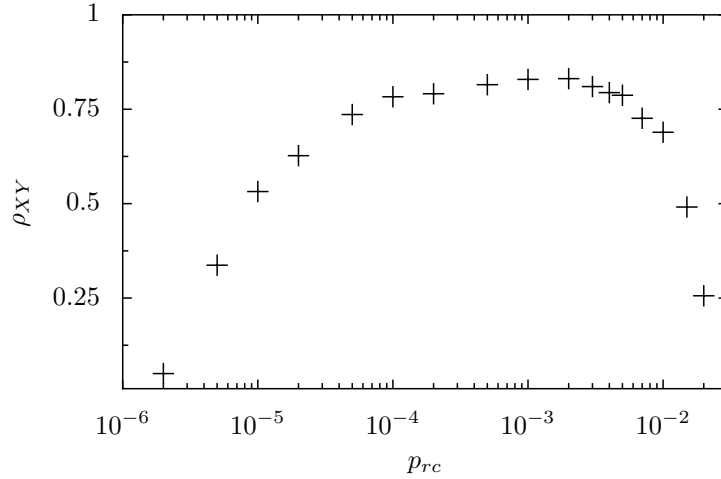


FIGURE 3.20 – Coefficient de corrélation  $\rho_{XY}$  associé à la figure 3.19 en fonction de la valeur seuil  $p_{rc}$  du taux de participation local.

rapport de la covariance  $\sigma_{XY}$  entre  $X$  et  $Y$  et du produit des écarts-types  $\sigma_X$  et  $\sigma_Y$  des deux variables aléatoires. Il est noté  $\rho_{XY}$  :

$$\rho_{XY} = \frac{\sigma_{XY}}{\sigma_X \sigma_Y}. \quad (3.76)$$

Ce coefficient de corrélation est tracé sur la figure 3.20 en fonction de la valeur seuil  $p_{rc}$  choisie pour le taux de participation local. Pour une large gamme de valeurs seuils  $p_{rc}$ , le coefficient de corrélation est supérieur à 0,8, ce qui confirme la corrélation visuelle identifiée dans la figure 3.19 entre les particules peu mobiles et les modes localisés. Afin de visualiser l'effet de la prise en compte du voisinage dans la détermination de ce coefficient de corrélation, la carte correspondant aux valeurs prises par les variables aléatoires  $X$  et  $Y$  est représentée sur la figure 3.21 pour la valeur seuil  $p_{rc}$  correspondant au coefficient de corrélation le plus élevé. Cette carte ressemble encore beaucoup à la carte originale des modes localisés de la figure 3.19 mais prend en compte le fait que les modes localisés puissent s'étendre légèrement au-delà des particules peu mobiles.

La corrélation entre les particules sur lesquelles les modes se localisent et les particules de faible mobilité n'est pas si étonnante. Il est, en effet, assez naturel d'imaginer que la localisation des modes provient du fait que certaines particules dans le cristal polydisperse ont des propriétés très différentes de celles observées pour les particules du cristal monodisperse. En ce sens, les particules de faible mobilité sont un bon terrain pour une localisation éventuelle. Si l'on accepte cette idée, alors le vecteur propre de la matrice de corrélation de paire  $\langle u_i(\mathbf{R})u_k(\mathbf{R}') \rangle$  engendré par

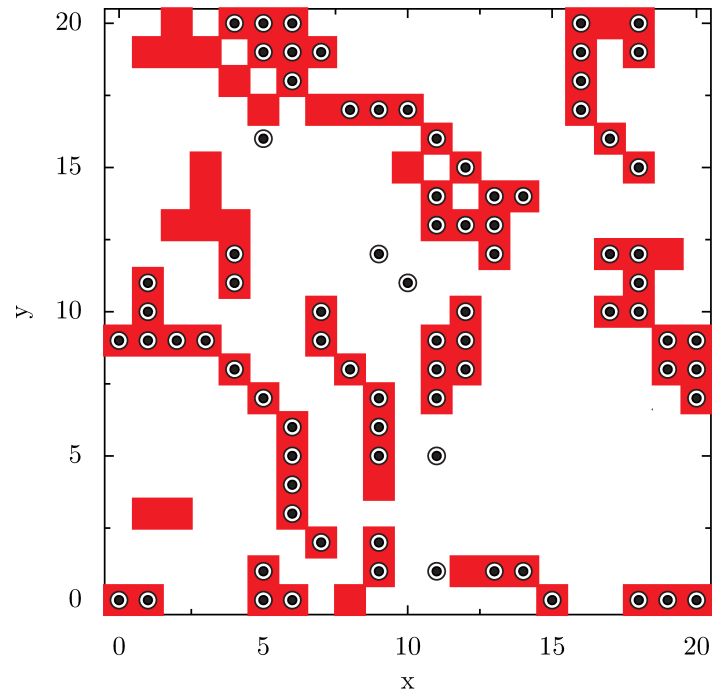


FIGURE 3.21 – Carte bidimensionnelle des variables aléatoires  $X$  et  $Y$  correspondant à la figure 3.19 et à la valeur seuil  $p_{rc} = 0,002$ . Les carrés rouges représentent les particules où la variable aléatoire  $X$ , associée au taux de participation local vaut 1. Les cercles représentent les particules où la variable aléatoire  $Y$ , associée à l'écart quadratique moyen aux temps longs, vaut 1.

la particule  $\mathbf{R}_0$  de faible mobilité est localisé et de la forme :

$$\chi_i^{(\text{loc})}(\mathbf{R}) = \begin{cases} 1 & \text{si } \mathbf{R} = \mathbf{R}_0 \text{ et } i = j \\ 0 & \text{sinon.} \end{cases} \quad (3.77)$$

La valeur propre associée à ce vecteur est directement  $u_j^2(\mathbf{R}_0)$ . Cette valeur peut être reliée au déplacement quadratique moyen de la particule  $\mathbf{R}_0$  aux temps longs. Le déplacement quadratique moyen aux temps longs est constant et égal à :

$$D(\Delta t, \mathbf{R}_0) = \langle \|\mathbf{r}(\mathbf{R}_0, t + \Delta t) - \mathbf{r}(\mathbf{R}_0, t)\|^2 \rangle \quad (3.78)$$

$$= \langle \|\mathbf{u}(\mathbf{R}_0, t + \Delta t) - \mathbf{u}(\mathbf{R}_0, t)\|^2 \rangle, \quad (3.79)$$

où la définition du déplacement  $\mathbf{u}(\mathbf{R}_0, t) = \mathbf{r}(\mathbf{R}_0, t) - \mathbf{R}_0$  a été utilisée. Le développement du carré donne :

$$D(\Delta t, \mathbf{R}_0) = \langle \|\mathbf{u}(\mathbf{R}_0, t)\|^2 + \|\mathbf{u}(\mathbf{R}_0, t + \Delta t)\|^2 - 2\mathbf{u}(\mathbf{R}_0, t + \Delta t) \cdot \mathbf{u}(\mathbf{R}_0, t) \rangle, \quad (3.80)$$

$$= 2\langle \|\mathbf{u}(\mathbf{R}_0, t)\|^2 \rangle - 2\langle \mathbf{u}(\mathbf{R}_0, t + \Delta t) \cdot \mathbf{u}(\mathbf{R}_0, t) \rangle, \quad (3.81)$$

car les moyennes du déplacement sont indépendantes du temps dans un système ergodique à l'équilibre. De plus, aux temps longs, l'autocorrélation du déplacement tend vers zéro :

$$\lim_{\Delta t \rightarrow \infty} \langle \mathbf{u}(\mathbf{R}_0, t + \Delta t) \cdot \mathbf{u}(\mathbf{R}_0, t) \rangle = 0. \quad (3.82)$$

Il vient :

$$D(\Delta t, \mathbf{R}_0) = 2\langle \|\mathbf{u}(\mathbf{R}_0)\|^2 \rangle. \quad (3.83)$$

Cette dernière équation permet de montrer que la valeur propre  $u_j^2(\mathbf{R}_0)$  du mode localisé sur la particule  $\mathbf{R}_0$  est directement reliée à l'écart quadratique moyen de cette particule. Puisque cet écart quadratique moyen est particulièrement faible, la valeur propre est également faible et la fréquence propre  $\omega \sim 1/|u_j(\mathbf{R}_0)|$  est particulièrement élevée. Cela permet de comprendre que les modes localisés associés aux valeurs élevées de la fréquence  $\omega$  se localisent sur les particules de faible mobilité.

La mise en évidence du lien entre déplacement quadratique moyen et modes propres localisés permet d'avoir une idée des régions sur lesquelles les modes vont se localiser sans avoir besoin de diagonaliser la matrice complète des corrélations du déplacement dans l'espace réel.

D'après le raisonnement simple effectué précédemment pour établir un lien entre modes localisés et déplacement quadratique moyen, toutes les valeurs extrêmes du déplacement quadratique moyen devraient engendrer des modes localisés. Autrement

dit, certains modes localisés devraient correspondre non pas à des particules de déplacement quadratique moyen faible mais à des particules de déplacement quadratique moyen élevé. Dans ce cas, la valeur propre associée à ce mode sera elle aussi élevée et la fréquence propre  $\omega$  faible. De tels modes existent effectivement. Le mode le plus localisé parmi les modes de fréquence  $\omega$  faible identifié dans la figure 3.15 pour un système de polydispersité  $\delta = 4,3\%$  est concentré sur quelques particules dont le déplacement quadratique moyen est élevé. Ceci est montré par la figure 3.22 représentant sur la même carte bidimensionnelle le taux de participation local du mode le plus localisé parmi les modes de fréquences  $10 < \omega < 15$  et les positions des particules dont le déplacement quadratique moyen vérifie  $D(\Delta t, \mathbf{R}) > 0,0265$ . La valeur seuil  $D(\Delta t, \mathbf{R}) = 0,0265$  a été choisie de façon à ce que la corrélation entre le mode localisé unique considéré ici et les positions des particules de forte mobilité soit optimale. Afin d'avoir une idée du nombre de particules telles que  $D(\Delta t, \mathbf{R}) > 0,0265$  cette valeur est représentée par une ligne verticale sur la figure 3.18 donnant la densité de probabilité de l'écart quadratique moyen  $D(\Delta t, \mathbf{R})$  pour les différentes particules.

Identifier les particules dont les cages créées par leurs voisines sont soit particulièrement larges, soit particulièrement petites, permet donc de déterminer les régions sur lesquelles certains modes vont se localiser. Cependant, comme déjà remarqué dans le paragraphe précédent, les modes propres associés aux fréquences  $\omega$  les plus faibles restent étendus mêmes pour des polydispersités élevées. La figure 3.15 montre en effet que le taux de participation global reste élevé pour les modes de fréquences faibles même dans les cristaux polydispersés. Ceci est probablement dû au fait que dans la limite où  $\omega$  est petit devant 1, dans les cristaux monodispersés la relation de dispersion à deux dimensions est  $\omega \sim \sqrt{K}$ , dans le cadre de l'élasticité linéaire homogène. Ainsi, de faibles valeurs de la fréquence  $\omega$  sont associées à un vecteur  $\mathbf{K}$  du réseau réciproque de norme peu élevée. Les fréquences les plus faibles correspondent donc aux modes variant sur les longueurs caractéristiques les plus grandes et ces modes sont moins sensibles à la modification locale de la taille d'une particule [24]. Ils sont susceptibles de conserver un caractère étendu même pour des polydispersités relativement élevées. Néanmoins, plus la polydispersité augmente, plus le nombre des modes qui restent étendus diminue. Il est donc fort probable que malgré la conservation de leur caractère étendu, la fréquence propre associée à ces modes soient influencée par la polydispersité. Une variation de la fréquence propre de ces modes, encore décrits par l'élasticité linéaire homogène, est associée à une variation des constantes élastiques.

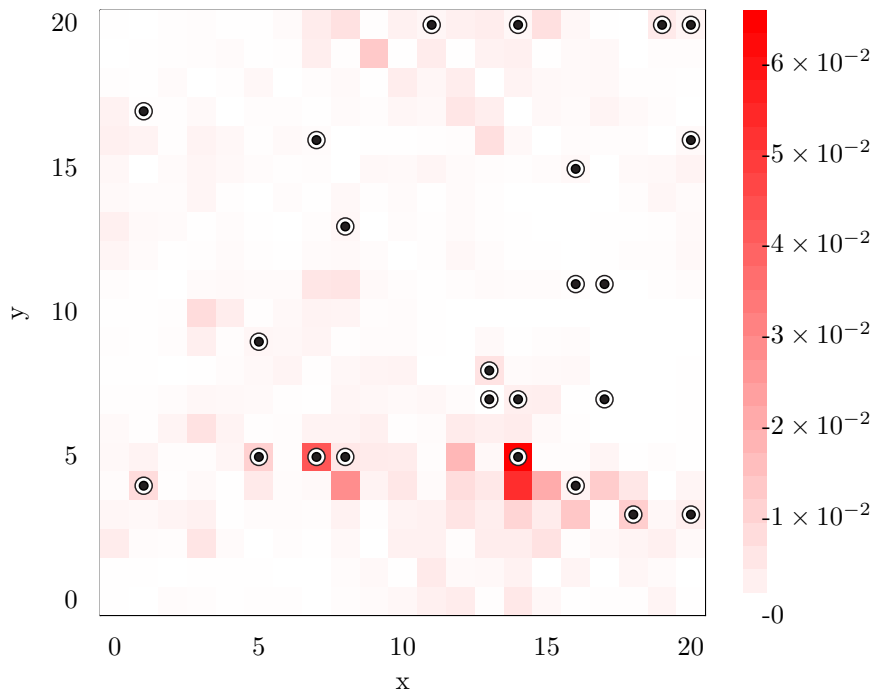


FIGURE 3.22 – Carte bidimensionnelle du taux de participation local pour le mode de taux de participation global le plus faible parmi ceux de faible fréquence propre et des positions des sphères d'écart quadratique moyen vérifiant  $D(\Delta t, \mathbf{R}) > 0,0265$ , pour un système de  $N = 9\,261$  particules, à la fraction volumique  $\phi = 0,59$  et de polydispersité  $\delta = 4,3\%$ . Le taux de participation local est obtenu comme indiqué dans la légende de la figure 3.16 et représenté par le niveau de rouge. L'écart quadratique moyen est obtenu comme indiqué dans la légende de la figure 3.18. Les cercles noirs correspondent aux positions des particules les plus mobiles.



En conclusion, dans ce chapitre, il a été montré que la polydispersité en rayon a un effet important sur les propriétés élastiques du cristal. La pression augmente nettement avec la polydispersité du cristal. Les constantes élastiques, calculées à partir de la dérivée de la contrainte par rapport à la déformation, augmentent également avec la polydispersité. Cet effet n'est pas encore parfaitement interprété théoriquement. Afin d'aller plus loin dans l'analyse des propriétés élastiques du cristal polydisperse, la relation de dispersion a été calculée numériquement à partir de la diagonalisation de la matrice de corrélation du déplacement  $\langle \hat{u}_i(\mathbf{K})\hat{u}_i^*(\mathbf{K}) \rangle$  évaluée pour un même vecteur  $\mathbf{K}$  dans l'espace de Fourier. Dans ce type d'analyses, les constantes élastiques correspondent au coefficient de proportionnalité entre la fréquence  $\omega$  et la norme du vecteur  $\mathbf{K}$  du réseau réciproque. Les constantes élastiques obtenues par cette deuxième méthode sont en accord à 5% près avec celles déduites de la dérivée de la contrainte par rapport à la déformation. L'augmentation des constantes élastiques avec la polydispersité est donc confirmée. La diagonalisation de la matrice de corrélation du déplacement évaluée pour un même vecteur  $\mathbf{K}$  dans l'espace de Fourier permet également d'obtenir la densité de probabilité de ses états propres. Celle-ci semble se resserrer autour d'une valeur intermédiaire de la fréquence  $\omega$  quand la polydispersité augmente. Afin d'étudier un peu plus précisément la variation des valeurs et vecteurs propres de la matrice de corrélation du déplacement dans l'espace de Fourier, il est utile de s'intéresser à la matrice, plus complète, des corrélations de paire dans l'espace réel. L'étude de cette matrice met à jour l'existence de modes localisés dans le cristal polydisperse, alors qu'ils sont absents dans le cristal monodisperse. Ces modes se localisent sur les particules dont la cage créée par leurs voisines est soit extrêmement grande, soit extrêmement petite. L'étape suivante dans l'analyse serait de relier l'existence des modes localisés à l'augmentation des constantes élastiques avec la polydispersité. C'est une perspective naturelle de ce chapitre.

Par ailleurs, l'existence de modes localisés a été prouvée dans ce chapitre comme résultant uniquement de la polydispersité en rayon. Le couplage éventuel entre les modes localisés dus à la polydispersité, c'est-à-dire aux hétérogénéités spatiales statiques, et les modes localisés identifiés dans des systèmes expérimentaux contenant des hétérogénéités dynamiques, comme les verres [73, 136, 98], est à prendre en compte.

Dans l'optique de caractériser la dynamique de l'état quasi-stationnaire qu'est un système vitreux les propriétés élastiques d'un autre état métastable, le cristal surchauffé, peuvent être étudiées numériquement à partir des connaissances sur les propriétés élastiques des cristaux développées dans le chapitre 2. C'est l'objet du

paragraphe qui suit.

## 2 Propriétés élastiques d'un cristal surchauffé

L'intérêt pour les propriétés élastiques d'un cristal surchauffé date de 1938 et de 1939, quand Brillouin [18] et une année plus tard Born [17] imaginèrent que la fusion d'un solide correspondait à sa limite de stabilité mécanique. Le mécanisme de fusion en cause ici est celui de la fusion homogène. Il consiste en la nucléation, au hasard des fluctuations internes, d'une goutte de liquide suffisamment grosse pour qu'elle envahisse tout le système. La fusion homogène est proche conceptuellement de la solidification dans un liquide surfondu, qui survient par la nucléation d'un germe cristallin suffisamment grand. Autrement dit, la dynamique d'un cristal surchauffé est vraisemblablement analogue à celle d'un liquide surfondu ou même d'un verre. La fusion homogène s'oppose à la fusion hétérogène, mécanisme imaginé plus tardivement et reconnu comme étant le plus fréquent expérimentalement. Il consiste en la fusion du solide par sa surface, l'intérieur restant cristallin jusqu'à ce qu'il affleure en surface à son tour. Comme déjà mentionné dans l'introduction générale, obtenir un cristal surchauffé numériquement est aisé car les conditions aux bords périodiques éliminent les surfaces. De plus, des cristaux atomiques [113, 80] surchauffés peuvent maintenant être obtenus expérimentalement.

Dans son article original [17], Born espérait pouvoir déduire la courbe de fusion, c'est-à-dire la courbe reliant la pression et la température à volume constant au point de fusion, à partir de l'équation d'état du solide à l'équilibre et d'une contrainte sur la limite de stabilité mécanique de ce solide. Un cristal mécaniquement stable vérifie, entre autre, que son module élastique  $C_{44}$  est strictement positif. La limite de stabilité imposée est  $C_{44} = 0$ . Pour cette raison, les constantes élastiques dans un cristal surchauffé ont été calculées, souvent à partir des fluctuations de la déformation dans l'ensemble thermodynamique à température et pression constantes [21, 90, 91]. Plus tard, il a été montré [128, 129] que la limite de stabilité considérée par Born n'était valable que pour un système soumis à une pression extérieure nulle et de nouveaux critères de stabilité en fonction des coefficients contrainte-déformation ont été déterminés dans le cas plus général d'un cristal soumis à une pression extérieure isotrope non nulle [31]. Par ailleurs, il semble [65, 119] que la condition de stabilité mécanique surestime légèrement la température de fusion thermodynamique. La rupture de la stabilité mécanique, cependant, pourrait être un mécanisme d'initiation de la fusion [128, 65]. D'autres mécanismes de l'initiation de la fusion homogène ont été imaginés. Par exemple, la fusion homogène pourrait être initiée quand le paramètre

de Lindemann excède une valeur seuil [79, 23, 33], quand la quantité de défauts dans le cristal devient trop élevée [37, 38] ou encore quand l'entropie du solide métastable atteint celle du liquide [119, 35]. La contradiction entre ces mécanismes et celui proposé par Born n'a jamais été prouvée et il y a même des arguments en faveur d'un lien direct entre eux [65]. La relation entre les constantes élastiques du solide surchauffé et la fusion homogène n'est donc pas encore parfaitement comprise.

Dans ce paragraphe, la méthode employée dans le chapitre 2 et permettant de déterminer les constantes élastiques par dynamique moléculaire dans l'ensemble microcanonique à partir des fluctuations du déplacement sera exploitée. Elle possède, notamment, l'avantage de déterminer les constantes élastiques sans avoir à imposer une déformation au système total. Imposer une déformation au système total, aussi petite soit-elle, risquerait, dans l'idée originale de Born, de rompre le cristal surchauffé instable mécaniquement. L'application de cette méthode pour calculer les constantes élastiques d'un cristal surchauffé de sphères dures met à jour une différence dynamique importante entre le cristal stable et le cristal surchauffé qui ne peut être négligée lorsqu'il s'agit de comprendre le mécanisme de la fusion homogène.

## 2.1 Différence dynamique entre le cristal stable et le cristal surchauffé

Les simulations de dynamique moléculaire sont réalisées, comme dans le chapitre 2, dans l'ensemble microcanonique. Pour un système de sphères dures, le paramètre thermodynamique qui contrôle la fusion est alors la fraction volumique [59, 60, 104]. La figure 3.23 représente le diagramme de phase simplifié d'un système de sphères dures à l'équilibre thermodynamique en fonction de la fraction volumique du système. Le système possède une zone de coexistence entre les fractions volumiques de solidification  $\phi_s = 0,494$  et de fusion  $\phi_f = 0,545$ . Dans ce paragraphe, les simulations sont menées à la fraction volumique  $\phi = 0,499$ , pour laquelle le cristal métastable est observé pendant suffisamment longtemps pour un système de  $N = 1728$  sphères dures. La définition précise de la durée de l'état métastable et sa variation avec la fraction volumique et la taille du système seront étudiées en détail dans le chapitre 4. Il est simplement nécessaire, dans ce paragraphe, de savoir que l'état métastable dure en moyenne 27 000 unités de temps dans le système choisi. De plus, l'état métastable est caractérisé par le fait que l'ordre cristallin en son sein reste aussi élevé que dans le cristal stable. L'ordre cristallin est quantifié par un paramètre d'ordre global qui sera également défini dans le chapitre 4.

La méthode développée dans le chapitre 2 pour déterminer les constantes élas-

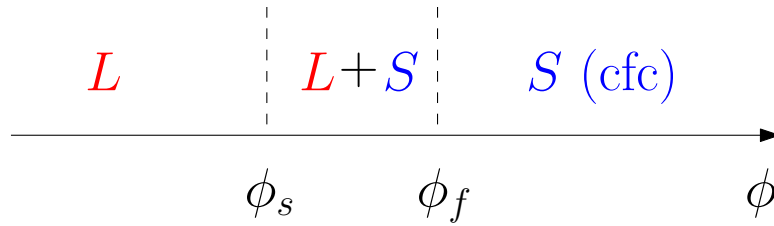


FIGURE 3.23 – Diagramme de phase simplifié d'un système de sphères dures autour de la transition solide-liquide en fonction de la fraction volumique.  $\phi_s$  est la fraction volumique de solidification en dessous de laquelle le liquide pur, symbolisé par  $L$ , est stable.  $\phi_f$  est la fraction volumique de fusion au-dessus de laquelle le solide pur, dans ce cas un cristal de symétrie cubique à faces centrées, symbolisé par  $S$ , est stable. Entre ces deux fractions volumiques, une zone de coexistence est observée.

tiques nécessite la connaissance de la position de référence de chaque particule afin de calculer son déplacement à chaque pas de temps. Dans le cas du cristal stable, ces positions de référence sont choisies comme les nœuds du réseau de Bravais qui sont aussi les positions moyennes des particules. Or, dans le solide métastable, malgré un ordre élevé dans le système total, les particules ne fluctuent pas autour du nœud du réseau de Bravais qu'elles occupent initialement, mais se déplacent beaucoup plus loin. Autrement dit elles changent régulièrement de position de référence. Au bout de 2000 unités de temps environ, l'ensemble des particules a changé au moins une fois de position de référence pour un système de  $N = 1\,728$  particules à la fraction volumique  $\phi = 0,499$ . Par comparaison, à cette fraction volumique et pour ce nombre total de particules, la durée de l'état métastable est d'environ 27 000 unités de temps. Ce phénomène semble distinguer le solide métastable du solide stable d'un point de vue dynamique alors que, statiquement, ils ont la même structure.

De plus, cette grande variabilité du solide métastable rompt la symétrie de la matrice de corrélation des déplacements  $\langle \hat{u}_i(\mathbf{K}) \hat{u}_k(\mathbf{K}) \rangle$  et empêche d'appliquer, telle quelle, la méthode développée dans le chapitre 2 pour déterminer les constantes élastiques.

## 2.2 Détermination des constantes élastiques du cristal surchauffé

Comme énoncé dans le paragraphe précédent, le fait que les particules changent régulièrement de position de référence ne permet pas d'appliquer la méthode développée dans le chapitre 2 pour déterminer les constantes élastiques.

Une façon de contourner le problème est de réattribuer à chaque particule, au mo-

ment de l'évaluation de son déplacement, une nouvelle position de référence choisie comme la position du réseau de Bravais dont elle est la plus proche. La réattribution des positions de référence aux différentes particules suit deux règles : toutes les particules doivent se voir attribuer une position de référence différente, la distance totale entre les particules et leur position de référence doit être minimale. Ce problème d'assignation linéaire est résolu par l'algorithme hongrois [20]. J'ai utilisé le code C proposé par Gerkey [43] pour attribuer à chaque particule la position de référence la plus proche sur le réseau de Bravais.

L'algorithme hongrois fonctionne schématiquement de la façon suivante. La matrice carrée dont les lignes représentent les numéros des particules et dont les colonnes représentent les numéros des positions de référence est remplie avec les distances entre les particules et les positions de référence. Cette matrice est appelée la matrice des coûts et le but est de trouver l'ensemble des couples (particule, position de référence) tel que le coût total soit minimal. Dans une étape préliminaire, chaque ligne de la matrice des coûts est parcourue et la ou les composantes minimales dans chaque ligne sont égalisées à la valeur 0. Cette étape préliminaire est illustrée sur la figure 3.24. Puis, lors d'une première étape, toutes les colonnes sont parcourues et le premier 0 de chaque colonne est marqué d'une étoile s'il est seul dans sa ligne. Ainsi, il y a, au maximum, un 0 étoilé par ligne et par colonne. Si le nombre de 0 étoilés est exactement égal aux nombres de particules, l'algorithme s'arrête. Dans ce cas, le problème d'assignation est résolu et chaque particule s'est vue attribuer la position de référence qui lui était la plus proche. Sinon, c'est que certaines colonnes ou certaines lignes ne possèdent pas de 0 étoilé. C'est le cas illustré dans la figure 3.24. Pour obtenir un unique 0 étoilé par ligne et par colonne, une deuxième étape est nécessaire. Elle consiste à couvrir les colonnes possédant un 0 étoilé. Parmi les colonnes non couvertes, certaines peuvent posséder un 0 non étoilé. C'est le cas illustré dans la figure 3.24. Dans ce cas, il faut chercher dans la ligne possédant le 0 non étoilé, l'unique 0 étoilé qui existe forcément. Alors la colonne de ce 0 étoilé est découverte et la ligne correspondante est couverte. Cela laisse apparaître une sous-matrice non couverte, correspondant à la plus grande sous-matrice sans 0. Cette sous-matrice est également illustrée sur la figure 3.24. Enfin, lors d'une troisième étape, le coût minimal, parmi les composantes de la sous-matrice définie précédemment, est recherché. Il est soustrait aux composantes de toutes les colonnes non couvertes, ce qui laisse apparaître un nouveau 0 dans la sous-matrice précédemment identifiée. De plus, le coût minimal est ajouté à toutes les lignes couvertes. Les 0 des lignes couvertes et des colonnes non couvertes se maintiennent, c'est le cas illustré dans la figure 3.24. Les 0 non désirés des lignes et colonnes couvertes disparaissent. L'algorithme reprend à

partir de la première étape avec cette nouvelle matrice de coût, jusqu'à résoudre le problème d'assignation. Le schéma simplifié décrit ici permet de résoudre la plupart des problèmes d'assignation, même si certains cas plus complexes, pris en compte par l'algorithme proposé par Gerkey [43], ne sont pas expliqués ici. Cependant, les différentes étapes décrites dans ce paragraphe donnent une idée assez précise du fonctionnement de l'algorithme hongrois.

C'est l'utilisation de l'algorithme hongrois qui permet d'annoncer qu'il faut environ 2000 unités de temps pour que toutes les particules changent de position de référence dans un système de  $N = 1\,728$  particules à la fraction volumique  $\phi = 0,499$ . De plus, l'application de cet algorithme permet de retrouver, pour le solide métastable, des courbes de dispersion très proches de celles observées pour le cristal stable et donc d'en déduire ses constantes élastiques.

La figure 3.25 représente la variable  $\omega/K$  associée aux valeurs propres de la matrice de corrélation des déplacements en fonction de la norme  $\|K\|$  du vecteur du réseau réciproque où cette matrice est évaluée pour un système de  $N = 1\,728$  particules, à la fraction volumique  $\phi = 0,499$  et après application de l'algorithme hongrois. Les constantes élastiques sont déduites de la même manière que dans le chapitre 2, en approchant la courbe représentative de  $\omega^2/K^2$  en fonction de  $\|K\|$  par la relation quadratique (2.112). Les coefficients contrainte-déformation obtenus sont :

$$B_{11} = 24,6, \quad (3.84)$$

$$B_{12} = 17,3, \quad (3.85)$$

$$B_{44} = 15,6. \quad (3.86)$$

D'après la référence [129], les conditions de stabilité mécanique sont :

$$B_{11} + 2B_{12} > 0, \quad B_{11} - B_{12} > 0 \quad \text{et} \quad B_{44} > 0. \quad (3.87)$$

Ces conditions sont clairement vérifiées bien que le solide à la fraction volumique  $\phi = 0,499$  ne soit pas thermodynamiquement stable. Cela signifie que, contrairement à l'idée originale de Born, un solide métastable est encore stable mécaniquement et peut subir de légères déformations pour finalement revenir dans son état ordonné initial. La distinction entre le critère de stabilité mécanique de Born et la limite thermodynamique a été étudiée de façon plus détaillée dans les références [119, 65].

Ce calcul peut être reproduit pour plusieurs fractions volumiques dans le domaine de coexistence liquide-solide  $0,494 < \phi < 0,545$ . La courbe représentant

Matrice des coûts initiale    Etape préliminaire

$c_{11}$	$c_{12}$	$c_{13}$	$c_{14}$
$c_{21}$	$c_{22}$	$c_{23}$	$c_{24}$
$c_{31}$	$c_{32}$	$c_{33}$	$c_{34}$
$c_{41}$	$c_{42}$	$c_{43}$	$c_{44}$

0	$c_{12}$	$c_{13}$	$c_{14}$
$c_{21}$	$c_{22}$	$c_{23}$	0
$c_{31}$	$c_{32}$	$c_{33}$	0
$c_{41}$	0	0	$c_{44}$

Etape 1

0*	$c_{12}$	$c_{13}$	$c_{14}$
$c_{21}$	$c_{22}$	$c_{23}$	0*
$c_{31}$	$c_{32}$	$c_{33}$	0
$c_{41}$	0*	0	$c_{44}$

Etape 2

0*	$c_{12}$	$c_{13}$	$c_{14}$
$c_{21}$	$c_{22}$	$c_{23}$	0*
$c_{31}$	$c_{32}$	$c_{33}$	0
$c_{41}$	0*	0	$c_{44}$

Etape 2

0*	$c_{12}$	$c_{13}$	$c_{14}$
$c_{21}$	$c_{22}$	$c_{23}$	0*
$c_{31}$	$c_{32}$	$c_{33}$	0
$c_{41}$	0*	0	$c_{44}$

Etape 3

0*	$c_{12}$	$c_{13}$	$c_{14}$
$c_{21}$	$c_{22}$	0	0*
$c_{31}$	$c_{32}$	$c_{33}$	0
$c_{41}$	0*	0	$c_{44}$

FIGURE 3.24 – Schéma représentant le fonctionnement simplifié de l'algorithme hongrois. La matrice des coûts initiale est présentée au début du schéma. Lors de l'étape préliminaire, les coûts minimaux de chaque ligne sont égalisés à 0. Lors de l'étape 1, le premier 0 rencontré dans chaque colonne est marqué d'une étoile, s'il n'y a pas déjà d'autres 0\* dans la même ligne. L'étape 2 est double. D'abord les colonnes contenant un 0\* sont grisées. Puis dans la sous-matrice restante, le 0 non étoilé, s'il existe, est identifié. Sa ligne est grisée et la colonne correspondante aux 0\* de la même ligne redevient blanche. Enfin dans l'étape 3, un nouveau 0 est identifié dans la sous-matrice non grisée. La flèche symbolise le retour à l'étape 1 tant que le problème d'assignation n'est pas résolu.

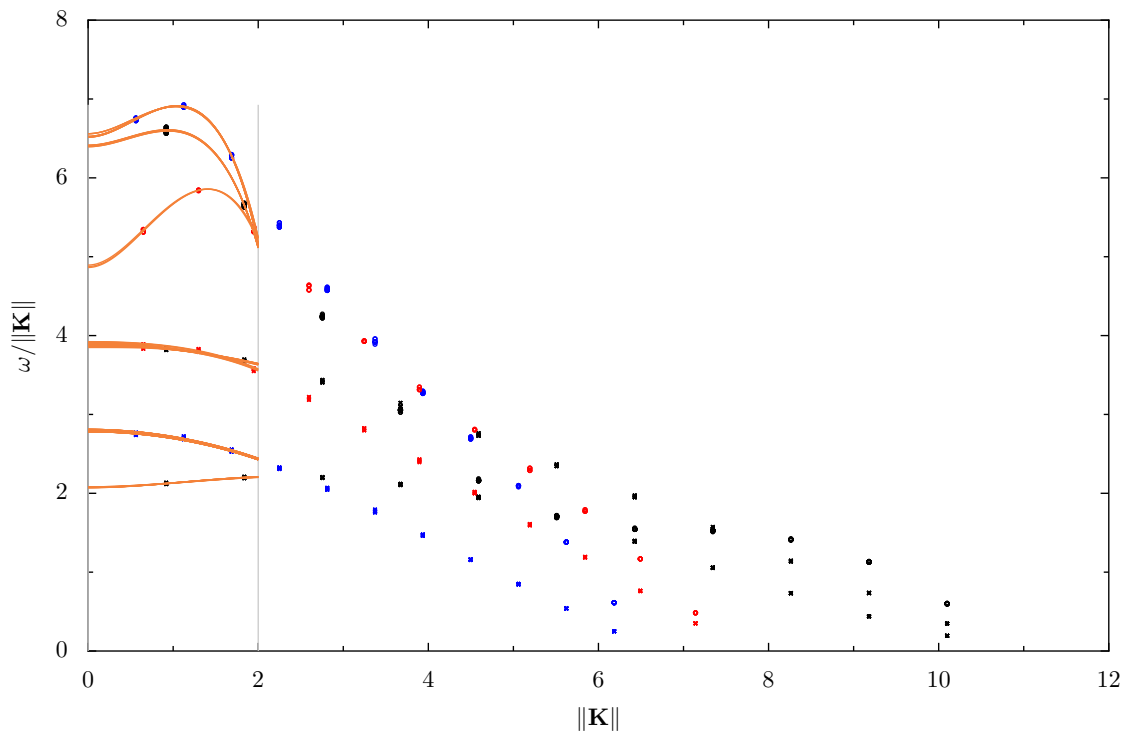


FIGURE 3.25 – Évolution de la variable  $\omega/K$  en fonction de la norme  $\|K\|$  du vecteur du réseau réciproque déduite de simulations de dynamique moléculaire après application de l'algorithme hongrois pour un système de  $N = 1\,728$  particules à la fraction volumique  $\phi = 0,499$ . Les symboles ont la même signification que dans la figure 2.5. Les courbes orange approchent les données de dynamique moléculaire par l'équation (2.112) pour des valeurs de  $\|K\|$  comprises entre 0 et 2. Ces deux valeurs limites sont signalées par deux lignes verticales grises.



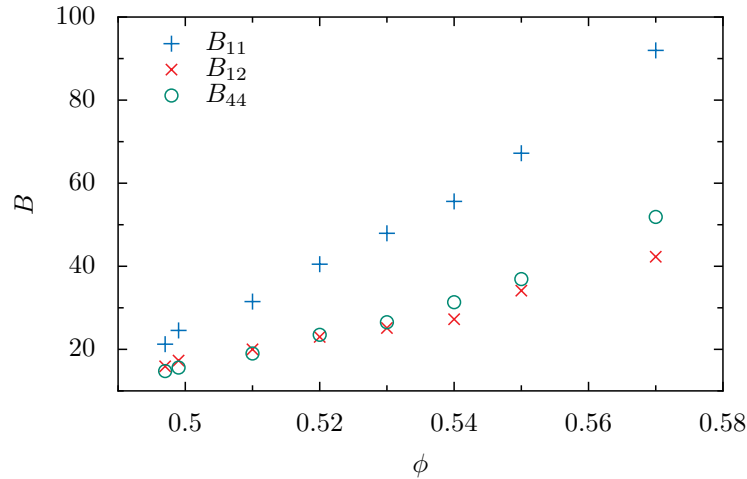


FIGURE 3.26 – Evolution des coefficients contrainte-déformation  $B_{11}$  (plus),  $B_{12}$  (croix) et  $B_{44}$  (cercles) en fonction de la fraction volumique  $\phi$  dans le domaine de coexistence  $0,494 < \phi < 0,545$ , déduite de simulations de dynamique moléculaire pour un système de  $N = 1728$  particules. L'application de l'algorithme hongrois est nécessaire pour les fractions volumiques inférieures ou égales à  $\phi = 0,52$ .

les coefficients contrainte-déformation en fonction de la fraction volumique dans le domaine de coexistence est représentée sur la figure 3.26. Sans grande surprise, la variation des constantes élastiques en fonction de la fraction volumique dans le solide métastable se raccorde de façon continue avec sa variation dans le domaine du cristal stable.

Afin d'obtenir la valeur des coefficients contrainte-déformation pour la fraction volumique  $\phi = 0,497$  où la durée de la phase métastable est d'environ 300 unités de temps, ce qui est trop court pour obtenir une statistique suffisante sur la matrice de corrélation des déplacements  $\langle \hat{u}_i(\mathbf{K}) \hat{u}_k(\mathbf{K}) \rangle$ , il a été nécessaire de maintenir artificiellement l'état métastable. Pour cela, l'astuce suivante a été utilisée : la configuration spatiale donnant la position de chaque particule est enregistrée régulièrement au cours d'une simulation ; quand le système commence à fondre la simulation est arrêtée, puis reprise à partir d'une configuration spatiale enregistrée une centaine d'unités de temps auparavant et en réinitialisant les vitesses de chaque particule. Cette astuce ne peut guère être poussée à des fractions volumiques inférieures à  $\phi = 0,497$  car alors la durée de la phase métastable devient de l'ordre de quelques unités de temps. La fraction volumique  $\phi = 0,497$  représente pour un système de  $N = 1728$  particules une limite cinétique de l'existence du solide métastable. Cette limite n'est pas abrupte et dépend de la taille du système. Elle est à comparer avec la limite thermodynamique de la phase de coexistence  $\phi_s = 0,494$ .

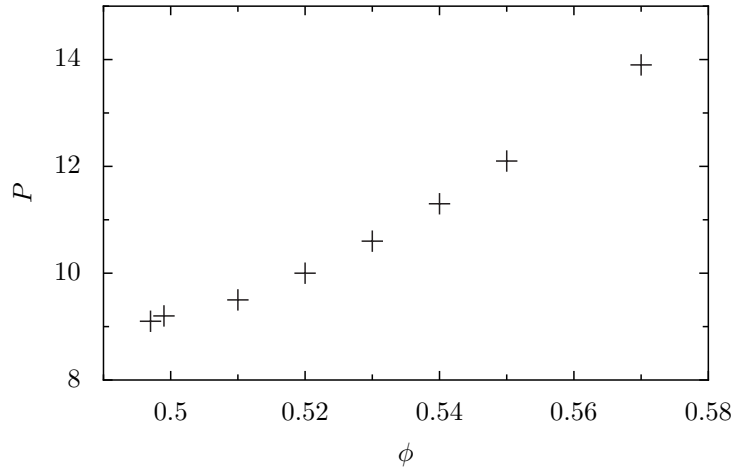


FIGURE 3.27 – Evolution de la pression  $P$  en fonction de la fraction volumique  $\phi$  dans le domaine de coexistence  $0,494 < \phi < 0,545$ , déduite de simulations de dynamique moléculaire pour un système de  $N = 1\,728$  particules.

Une autre façon de décrire l'élasticité du solide métastable est de calculer ses coefficients de Lamé  $\lambda$ ,  $\mu$  et  $\nu$  définis par l'équation (2.21). Pour les déduire des coefficients contrainte-déformation il est nécessaire de connaître la pression isotrope exercée sur le système. La pression est calculée à partir d'une variable microscopique instantanée dont l'expression a été donnée dans le paragraphe 1.2.1. L'évolution de la pression en fonction de la fraction volumique dans le domaine de coexistence est représentée sur la figure 3.27.

La connaissance de la pression et des coefficients contrainte-déformation donne accès aux coefficients de Lamé. Ceux-ci sont représentés en fonction de la fraction volumique dans le domaine de coexistence sur la figure 3.28. Le module de cisaillement diminue quand la fraction volumique diminue et ce de manière continue avec son évolution dans le domaine du cristal stable. Mais, contrairement à ce qui a lieu dans le liquide, le module de cisaillement du solide métastable est non nul.

L'efficacité de la méthode employée ici pour obtenir les coefficients de Lamé du solide métastable n'est pas très élevée. En effet, l'algorithme hongrois possède un temps de calcul qui augmente comme  $O(N^3)$ , où  $N$  est le nombre de particules dans le système. C'est pourquoi l'analyse n'a pu être menée sur un système de plus grande taille, où les effets de taille finie, si importants lorsqu'il s'agit de la fusion homogène, auraient été moins visibles. Les effets de taille finie se manifestent dans l'analyse avec l'algorithme hongrois par le fait suivant : pour un système de  $N = 1\,728$  particules, aux fractions volumiques  $\phi = 0,53$  et  $\phi = 0,54$  où le solide seul n'est pas stable d'après la thermodynamique, les particules ne changent jamais de position de

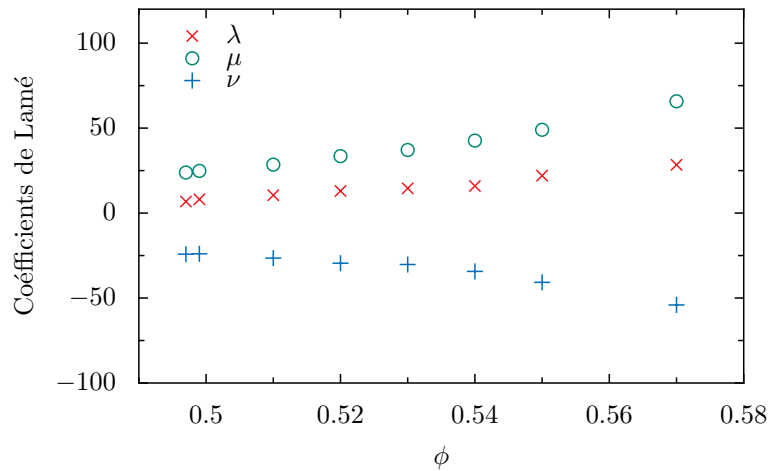


FIGURE 3.28 – Evolution des coefficients de Lamé  $\lambda$ ,  $\mu$  et  $\nu$  en fonction de la fraction volumique  $\phi$  dans le domaine de coexistence  $0,494 < \phi < 0,545$ , déduite de simulations de dynamique moléculaire pour un système de  $N = 1\,728$  particules. Les croix rouges représentent le coefficient de compression  $\lambda$ . Les cercles verts représentent le coefficient de cisaillement  $\mu$ . Les plus bleus représentent l’anisotropie  $\nu$ .

référence sur les 20 000 unités de temps que dure la simulation, alors que ce n’est plus le cas pour un système de plus grande taille.

Néanmoins, l’analyse utilisant l’algorithme hongrois a permis de mettre à jour une différence fondamentale entre le cristal stable et le cristal métastable. Ceux-ci ne se distinguent pas d’un point de vue statique à l’échelle du système total puisque les paramètres d’ordre globaux dans le solide métastable sont quasiment aussi élevés que dans le cristal stable. Le cristal stable et le cristal métastable se distinguent, par contre, d’un point de vue dynamique car, dans le solide métastable, les particules changent régulièrement de position de référence, alors qu’elles restent toujours autour de la même position de référence dans le solide à l’équilibre. Les changements de position de référence d’une particule dans le cristal surchauffé peuvent être mis en parallèle avec les réarrangements dynamiques de la cage d’une particule observés dans les verres. Cela correspond à une forme de vieillissement de l’état métastable, qui aboutit finalement à son évolution vers l’état d’équilibre. Cependant, dans les verres, les réarrangements dynamiques des cages ont lieu beaucoup moins fréquemment que les changements de position de référence dans le solide surchauffé car la fraction volumique est plus élevée, ce qui ralentit encore la dynamique et maintient l’état vitreux sur des périodes de temps beaucoup plus longues.

La différence dynamique entre solide stable et solide métastable sera exploitée dans les chapitres 4 et 5 qui emploient un modèle de cinétique chimique pour décrire la dynamique de la fusion homogène.

## Chapitre 4

# Approches multi-échelles de la dynamique de fusion homogène d'un cristal de sphères dures

L'analogie entre les propriétés d'un cristal surchauffé et celles d'un liquide surfondu ou même d'un verre et le fait que les propriétés dynamiques des états métastables sont une de leurs caractéristiques fondamentales conduisent à mettre l'accent sur l'étude de la dynamique de la fusion homogène. Il reste nécessaire, cependant, de connaître le cadre thermodynamique dans lequel s'inscrit la fusion homogène. La fusion homogène, y compris pour un système de sphères dures comme celui considéré dans ce travail, est une transition de phase d'équilibre du premier ordre [60, 104]. Pour aller au-delà d'une description thermodynamique, qui ne peut décrire tous les aspects d'un régime transitoire comme l'état métastable ou de la croissance d'une goutte de liquide, des approches dynamiques macroscopiques et mésoscopiques ont été développées [75, 54, 69, 112]. Elles introduisent des équations aux dérivées partielles pour des variables macroscopiques ou mésoscopiques qui suivent le processus de fusion.

Parallèlement, une étude microscopique de la fusion homogène d'un cristal a été possible avec l'avènement de la dynamique moléculaire [2, 105, 114, 37, 13, 32, 81, 70, 7]. Les simulations de dynamique moléculaire suivent les mouvements à l'échelle atomique mais restent très coûteuses en temps de calculs et ne permettent pas encore de modéliser de grands systèmes sur des temps longs. Des approches Monte-Carlo, fondées sur l'algorithme standard de Metropolis [84, 134, 133] ou sur l'algorithme Monte-Carlo d'échange [118, 82], ont été utilisées pour échantillonner efficacement l'espace des phases. Ces techniques ont été appliquées avec succès à la fusion hétérogène, en particulier à la description de la transition de phase dans le

cas de petits amas métalliques [134, 133, 82]. Afin de dépasser les contraintes inhérentes à la dynamique moléculaire concernant l'échelle des temps accessibles, des méthodes de Monte-Carlo cinétique (MCC) ont été développées [139]. Les simulations de Monte-Carlo cinétique reproduisent l'évolution de processus stochastiques associés à des constantes cinétiques connues. Appliquées à l'étude de la solidification, les méthodes de MCC se sont montrées efficaces pour localiser et suivre le front de cristallisation [130, 111]. Utiliser des simulations de MCC pour étudier la dynamique de la fusion homogène est possible mais reste rare [78]. Il demeure essentiel de mener en parallèle des simulations de dynamique moléculaire, afin de déterminer les valeurs caractéristiques des constantes cinétiques introduites dans l'algorithme de MCC. La possibilité de déterminer des constantes cinétiques à partir de simulations de dynamique moléculaire a été prouvée récemment dans le cas de la croissance d'un germe cristallin [102] ou dans le cas de la nucléation de défauts dans le molybdène [63].

Malgré le développement de ces diverses méthodes, les mécanismes microscopiques sous-tendant le processus de fusion et leur lien avec la dynamique macroscopique ne sont pas encore parfaitement compris. Le but de ce chapitre est de faire le lien entre les résultats de dynamique moléculaire, une approche de champ moyen de la fusion et un modèle de Monte-Carlo cinétique. Pour cela, des résultats de dynamique moléculaire obtenus pour un cristal tridimensionnel de sphères dures à une fraction volumique légèrement inférieure à celle de fusion, sont d'abord présentés. Puis, il est proposé de réduire la donnée de la position et de la vitesse de chaque particule à celle, plus simple, de sa nature liquide ou solide. Après avoir justifié cette approche numériquement, un ensemble de processus qui dépendent d'un nombre restreint de paramètres est introduit. Ces processus rendent compte du changement d'état de chaque particule en fonction de la nature de ses plus proches voisins. Cet ensemble de processus, que l'on peut qualifier de mécanisme réactionnel, permet de déduire un modèle de type champ moyen pour la dynamique de fusion qui introduit une équation différentielle homogène et rend compte du voisinage d'une particule de manière effective. Le mécanisme réactionnel permet également d'introduire un modèle de Monte-Carlo cinétique qui décrit explicitement les liens entre sites voisins et rend compte des fluctuations, à une échelle intermédiaire entre la dynamique moléculaire et l'approche macroscopique.

Les simulations de dynamique moléculaire sont menées dans l'ensemble microcanonique, à énergie constante, alors que les approches de champ moyen et de Monte-Carlo cinétique modélisent un système où les équations du bilan détaillé sont rompues et qui échange implicitement de l'énergie avec le milieu extérieur. Ainsi,

l'état final du système isolé, simulé en dynamique moléculaire, est un état d'équilibre contrairement aux deux états stationnaires hors équilibre existant dans le système décrit par les dynamiques de champ moyen et de MCC. Néanmoins, on peut espérer rendre compte du comportement transitoire du système isolé en étudiant la dynamique du système hors équilibre correspondant. Plus précisément, l'évolution de l'état métastable, observé au début des simulations de dynamique moléculaire, vers l'état d'équilibre final, atteint dans ces mêmes simulations, sera comparée à la transition de l'état stationnaire le moins stable, existant dans les approches de champ moyen et de MCC, vers l'état stationnaire le plus stable, existant dans ces deux mêmes approches.

Dans un premier temps, les résultats de dynamique moléculaire ainsi que la manière d'attribuer une nature liquide ou solide à une particule seront présentés. Dans un deuxième temps, le mécanisme réactionnel sera introduit. Enfin, les approches de champ moyen et de Monte-Carlo cinétique seront détaillées et leurs résultats comparés à ceux obtenus en dynamique moléculaire.

## 1 Approche microscopique par dynamique moléculaire

Les simulations de dynamique moléculaire permettent d'analyser l'effet de la prise en compte de la vitesse et de la position de chaque particule sur le mécanisme microscopique de la fusion homogène. Le même code de dynamique moléculaire que celui détaillé dans le chapitre 2 est utilisé pour étudier la dynamique de fusion. Initialement, toutes les particules sont positionnées aux nœuds du réseau de Bravais correspondant à la symétrie CFC, puis la simulation est lancée dans l'ensemble microcanonique pour une fraction volumique inférieure à celle de fusion.

Tout d'abord, le critère local choisi pour distinguer une particule liquide d'une particule solide sera expliqué. Puis, l'évolution temporelle du nombre de particules liquides dans le système total sera décrite. L'état métastable est alors identifié, à l'échelle du système total, comme l'état observé en début de simulation et pour lequel le nombre de particules liquides reste faible et quasiment constant pendant une longue période de temps, avant d'augmenter brusquement pour finalement atteindre l'état d'équilibre contenant un grand nombre de particules liquides. Enfin, la notion stochastique de temps d'attente avant que la fusion ne survienne sera introduite.

## 1.1 Paramètre d'ordre local de liaison et nature d'une particule

La référence [137] propose un critère précis pour définir la nature, liquide ou solide, d'une particule à partir de la position de ses plus proches voisins. Il est réutilisé dans ce chapitre et légèrement adapté à l'étude des cristaux surchauffés.

Avant tout, une méthode pour déterminer les plus proches voisins d'une particule est nécessaire. L'ensemble des  $N_b(j)$  premiers voisins d'une particule  $j$  est défini comme l'ensemble des particules présentes à une distance inférieure au rayon de coupure  $r_c$  de la particule  $j$ . Le rayon de coupure choisi est  $r_c = (1 + \sqrt{2})/2$ , c'est-à-dire la moyenne des distances entre premiers et seconds voisins, exprimée en fonction de la distance entre premiers voisins. Sur la figure 4.1a sont représentés la densité de probabilité de la distance entre particules ainsi que le rayon de coupure choisi et les pics correspondants aux premiers, seconds et troisièmes voisins. La valeur choisie pour le rayon de coupure est proche du minimum local entre les pics des premiers et seconds voisins.

Le choix de la méthode du rayon de coupure pour déterminer les premiers voisins plutôt que la méthode des polyèdres de Voronoi, *a priori* indépendante de la définition d'un seuil arbitraire, mérite d'être expliqué. Le polyèdre de Voronoi associé à une particule délimite l'ensemble des points de l'espace plus proches de cette particule que de n'importe quelle autre particule. Le pendant de la méthode des polyèdres de Voronoi dans l'espace dual est la triangulation de Delaunay. Les arêtes des tétraèdres de Delaunay sont orthogonales aux faces des polyèdres de Voronoi et relient les premiers voisins entre eux. La méthode de triangulation de Delaunay n'est, en réalité, pas parfaitement adaptée à la géométrie CFC. En effet, cette méthode introduit des tétraèdres qui ont des rapports d'aspect différents, même dans le cristal CFC parfait [100, 137]. Par ailleurs, dès que le cristal CFC est soumis aux fluctuations microscopiques, les premiers voisins s'écartent légèrement de leur position de référence. Cela suffit pour empêcher la distinction entre les tétraèdres de rapports d'aspect différents identifiés dans le cristal parfait et rend accessible à la triangulation des particules qui sont en fait des seconds voisins. Les rapports d'aspect de l'ensemble des tétraèdres obtenus par triangulation sur un cristal soumis aux fluctuations se répartissent sur une large gamme et il est alors nécessaire d'introduire un seuil arbitraire pour distinguer les tétraèdres reliant les vrais premiers voisins de ceux reliant des seconds voisins. L'introduction d'un tel seuil limite l'intérêt de la méthode, c'est pourquoi la méthode du rayon de coupure, techniquement plus simple, a été choisie.

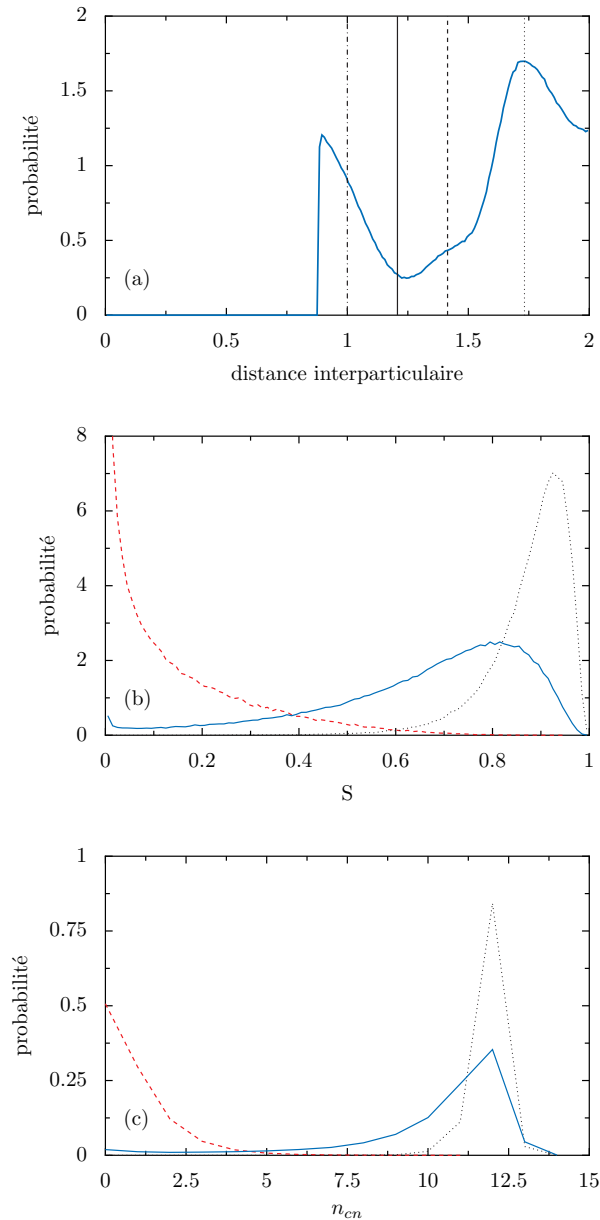


FIGURE 4.1 – (a) Densité de probabilité de la distance interparticulaire (ligne continue) dans le solide métastable à  $\phi = 0,506$  et pour un nombre total de particules  $N = 13824$ . La ligne continue verticale donne la position du rayon de coupure  $r_c$ . Les autres lignes verticales correspondent à la position des premiers (points et tirets), deuxièmes (tirets) et troisièmes (points) voisins. (b) Densité de probabilité de la variable  $S$  dans le solide métastable à  $\phi = 0,506$  (ligne continue), le solide stable à  $\phi_f = 0,55$  (ligne pointillée) et le liquide stable à  $\phi_s = 0,49$  (tirets). Dans tous les cas, le nombre total de particules est  $N = 13\,824$ . (c) Densité de probabilité du nombre  $n_{cn}$  de voisins connectés par particule. Le code couleur appliqué est le même que pour (b). Les densités de probabilité ont été tracées à partir de 100 configurations indépendantes du système de  $N = 13\,824$  particules.



Une fois les premiers voisins déterminés, on construit des invariants locaux [137] définis par :

$$q_{6m}(j) = \frac{1}{N_b(j)} \sum_{k=1}^{N_b(j)} Y_{6m}(\hat{\mathbf{r}}_{jk}), \quad (4.1)$$

où  $Y_{6m}(\hat{\mathbf{r}}_{jk})$  sont les harmoniques sphériques appliquées au vecteur unité  $\hat{\mathbf{r}}_{jk}$  reliant la particule  $j$  à un de ses voisins  $k$ . Afin de déterminer si la particule  $j$  entourée de ses voisins  $k$  est liquide ou solide, deux seuils doivent être introduits. Premièrement, la variable

$$S = \left| \sum_{m=-6}^6 \tilde{q}_{6m}(j) \tilde{q}_{6m}(k)^* \right|^2, \quad (4.2)$$

est définie, où  $\tilde{q}_{6m}(j) = q_{6m}(j) / \sqrt{\sum_{m=-6}^6 |q_{6m}(j)|^2}$  est l'invariant  $q_{6m}(j)$  normalisé et où  $|\cdot|$  est la norme complexe. Une particule  $j$  est dite connectée à son voisin  $k$  si :

$$S > S_{tr}, \quad (4.3)$$

où  $S_{tr}$  représente une première valeur seuil. La figure 4.1b donne la densité de probabilité de la variable  $S$  pour : un liquide stable à une fraction volumique  $\phi = 0,49$  proche de celle de solidification  $\phi_s = 0,494$ , un solide stable à une fraction volumique  $\phi = 0,55$  proche de celle de fusion  $\phi_f = 0,545$  [28] et un solide métastable à la fraction volumique  $\phi = 0,506$ . La valeur  $S_{tr} = 0,4$  est choisie pour distinguer le solide métastable, initialement présent, du liquide stable, présent dans l'état final : elle est située à l'intersection des courbes du liquide stable et du solide métastable.

Deuxièmement, une particule est considérée liquide quand le nombre  $n_{cn}$  de ses voisins connectés suit la règle :

$$n_{cn} > n_{tr}, \quad (4.4)$$

où  $n_{tr}$  est la seconde valeur seuil. La figure 4.1c présente la densité de probabilité du nombre de voisins connectés, la première valeur seuil  $S_{tr} = 0,4$  étant fixée, pour le liquide stable, le solide stable et le solide métastable. Une nette distinction entre le solide métastable et le liquide stable est obtenue pour  $n_{tr} = 4$ . On peut vérifier, par ailleurs, que la valeur la plus probable du nombre de voisins connectés par particule dans le solide stable est 12. C'est exactement le nombre de premiers voisins du cristal CFC. Dans le liquide, la valeur la plus probable du nombre de voisins connectés est nulle. Cela ne veut pas dire que le nombre de voisins est nul dans le liquide, c'est le nombre de voisins connectés au sens de la valeur seuil définie dans l'équation (4.3) qui s'annule.

Les valeurs seuils  $S_{tr}$  et  $n_{tr}$  ont été choisies pour distinguer de façon optimale le

solide métastable, initialement présent, du liquide stable, présent dans l'état final. Dans le solide métastable environ 90% des particules sont déclarées solides. Ceci est vrai quelle que soit la fraction volumique précise à laquelle le solide métastable est considéré. Par ailleurs, pour ce choix de valeurs seuils, la distinction entre le liquide stable et le solide stable reste satisfaisante. En effet, le nombre de particules déclarées liquides dans le liquide stable et le nombre de particules déclarées solides dans le solide stable sont égaux au nombre total  $N$  de particules dans le système à 2% près quelle que soit la fraction volumique considérée.

Un des défauts de la méthode présentée précédemment, pour déterminer la nature d'une particule, est qu'elle fait intervenir deux valeurs seuils à choisir judicieusement. Cet effet arbitraire peut être limité en considérant une méthode légèrement différente, qui nécessite l'introduction d'une seule valeur seuil. A partir des équivalents normés  $\tilde{q}_{6m}(j)$  des invariants définis dans l'équation (4.1), on peut construire la variable  $U$  suivante :

$$U = \frac{1}{12} \left| \sum_{k=0}^{N_b(j)} \sum_{m=-6}^6 \tilde{q}_{6m}(j) \tilde{q}_{6m}(k)^* \right|, \quad (4.5)$$

où la première somme est réalisée sur les  $N_b(j)$  voisins  $k$  de la particule  $j$ . Contrairement à la variable  $S$  qui dépend du choix d'un couple de voisins,  $U$  ne dépend plus que du choix d'une particule. La densité de probabilité de la variable  $U$  est donnée sur la figure 4.2 pour un liquide stable, un solide stable et un solide métastable à des fractions volumiques égales à celles utilisées dans la figure 4.1. Pour la valeur seuil  $U_{tr} = 0,5$ , le liquide stable et le solide métastable sont aussi bien distingués qu'avec les deux valeurs seuils utilisées précédemment. Cependant, comme ce sera montré dans le paragraphe 2, les résultats présentés dans la suite dépendent peu du choix des différentes valeurs seuils et les valeurs  $S_{tr} = 0,4$  et  $n_{tr} = 4$  seront donc utilisées par défaut, sauf si un autre choix est spécifiquement indiqué.

## 1.2 Paramètres d'ordre globaux et temps d'attente avant la fusion

Le critère expliqué dans le paragraphe 1.1, pour déterminer la nature d'une particule, permet de suivre le nombre de particules liquides en fonction du temps. Pour une réalisation donnée, l'évolution temporelle du nombre de particules liquides est présentée sur la figure 4.3a pour un nombre total de particules  $N = 13824$  et pour une fraction volumique  $\phi = 0,506$ , inférieure à la fraction volumique de fusion  $\phi_f = 0,545$  du système de sphères dures. On observe une relaxation quasi-instantanée

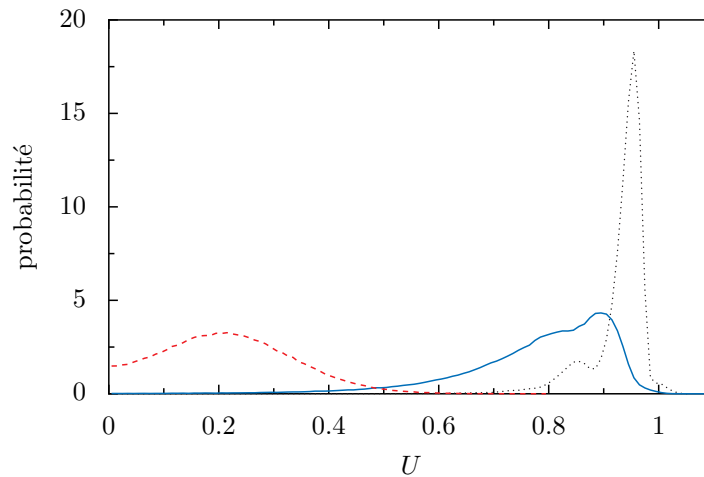


FIGURE 4.2 – Densité de probabilité de la variable  $U$  pour un solide métastable à la fraction volumique  $\phi = 0,506$  (ligne continue), un solide stable à  $\phi_f = 0,55$  (ligne pointillée) et un liquide stable à  $\phi_s = 0,49$  (tirets). Dans les trois cas, le nombre total de particules est  $N = 13\,824$ .

du nombre de particules liquides à partir de l'état initial purement solide vers un état métastable long et caractérisé par un nombre faible de particules liquides. Puis, après un temps d'attente aléatoire, le système quitte brusquement l'état métastable pour entrer dans l'état d'équilibre où le nombre de particules liquides atteint une valeur élevée.

Une façon plus simple et plus directe de suivre la dynamique de fusion en fonction du temps est d'adopter un paramètre d'ordre global. Le premier utilisé dans ce travail quantifie l'ordre par rapport au réseau CFC sur lequel les particules sont placées initialement. Il est défini par :

$$\sigma = \frac{1}{N^2} \left\| \sum_{j=0}^{N-1} \exp(i2\pi \mathbf{R}_{12} \cdot \mathbf{x}_j) \right\|^2, \quad (4.6)$$

où  $N$  est le nombre total de particules,  $\mathbf{x}_j$ , la position de la particule  $j$  et  $\mathbf{R}_{12}$ , le vecteur du réseau réciproque orthogonal aux vecteurs  $\mathbf{a}^1$  et  $\mathbf{a}^2$  représentés sur la figure 2.3, qui fournit un schéma de la boîte de simulation. Ce paramètre vaut 1 dans le cristal parfait et s'annule dans le liquide. L'évolution temporelle de  $\sigma$  est présentée sur la figure 4.3b, pour la même réalisation que celle utilisée pour tracer l'évolution du nombre de particules liquides dans la figure 4.3a. On constate que l'augmentation abrupte de  $\sigma$  a lieu de façon concomitante à la diminution rapide du nombre de particules liquides visible sur la figure 4.3a.

Un second paramètre d'ordre est utilisé dans ce travail et est déduit des invariants

locaux  $q_{6m}$  donnés dans l'équation (4.1). C'est un paramètre d'ordre global de liaison  $Q_6$  défini par [115] :

$$Q_6 = \sqrt{\frac{4\pi}{13} \sum_{m=-6}^6 |\bar{Q}_{6m}|^2}, \quad (4.7)$$

avec

$$\bar{Q}_{6m} = \frac{\sum_{i=1}^N N_b(i) q_{6m}(i)}{\sum_{i=1}^N N_b(i)}. \quad (4.8)$$

La valeur maximale de  $Q_6$  dans le cristal parfait de symétrie CFC est 0,575 et  $Q_6$  s'annule dans le liquide. Un avantage du paramètre de liaison  $Q_6$  par rapport au paramètre d'ordre global  $\sigma$  introduit précédemment est que sa valeur ne dépend pas de l'orientation du cristal dans l'espace. Il permet donc de détecter l'ordre dans un système contenant une partie cristalline libre de se déplacer dans le liquide environnant. Cette propriété sera exploitée par la suite. L'évolution temporelle du paramètre d'ordre global de liaison  $Q_6$  est donnée sur la figure 4.3c. On constate, de nouveau, que la décroissance rapide de  $Q_6$  est concomitante à celle de  $\sigma$  et à la croissance brusque du nombre de particules liquides  $N_L$  observées dans les figures 4.3ab. Les paramètres  $N_L$ ,  $\sigma$  et  $Q_6$  peuvent donc être choisis indifféremment pour identifier le moment où se produit la transition vers la phase liquide.

Le temps d'attente  $\tau_{\text{MD}}$  avant la fusion est défini comme le temps nécessaire pour que le paramètre d'ordre  $\sigma$  atteigne la valeur  $\sigma = 0,2$ , ou, de façon pratiquement équivalente, que le paramètre d'ordre global de liaison atteigne la valeur  $Q_6 = 0,15$  ou encore que le nombre de particules liquides atteigne la valeur  $N_L = 0,6N$ . Le temps d'attente moyen  $\langle \tau_{\text{MD}} \rangle$  est une variable de choix pour quantifier la durée de la phase métastable en fonction des paramètres de la simulation. La moyenne est réalisée par rapport aux positions et vitesses initiales des particules. Pour obtenir cette valeur moyenne du temps de fusion, la fonction de répartition du temps d'attente est tracée à partir de configurations initiales différentes et elle est approchée par une distribution de Weibull. Celle-ci a pour fonction de répartition  $W(\tau) = 1 - \exp\left(-(\tau/\lambda)^k\right)$ , où  $\lambda$  et  $k$ , respectivement appelés le paramètre d'échelle et le paramètre de forme, sont des paramètres ajustables. Cette distribution généralise la distribution exponentielle, qui est la loi du temps d'attente d'un processus de Poisson. La distribution exponentielle est retrouvée quand le paramètre de forme vaut  $k = 1$ . Originellement, la loi de Weibull a été découverte par Fréchet en 1927 comme la loi limite régissant la valeur extrême d'une suite de variables aléatoires identiquement distribuées. Ici, c'est surtout sa flexibilité par rapport à la loi exponentielle qui est mise à profit pour approcher la loi d'un temps d'attente. La distribution de Weibull permet de déterminer aisément la valeur moyenne du temps d'attente à

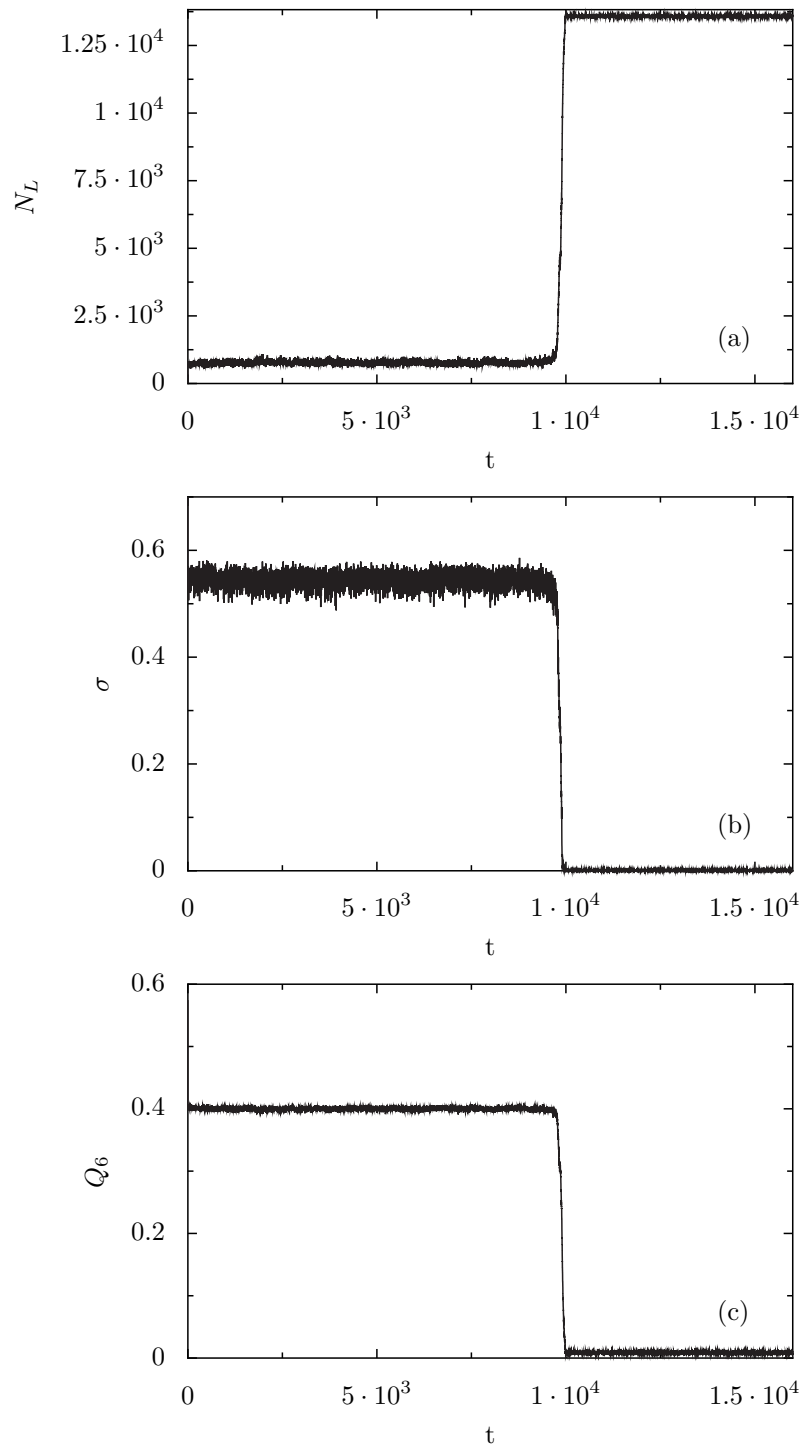


FIGURE 4.3 – (a) Evolution temporelle du nombre de particules liquides en dynamique moléculaire avec  $S_{tr} = 0,4$  et  $n_{tr} = 4$ . (b) Evolution temporelle du paramètre d'ordre global  $\sigma$  en dynamique moléculaire pour la même réalisation que (a). (c) Evolution temporelle du paramètre d'ordre global de liaison  $Q_6$  en dynamique moléculaire pour la même réalisation que (a).

l'aide de l'équation :  $\langle \tau_{\text{MD}} \rangle = \lambda \Gamma(1 + 1/k)$ , où  $\Gamma$  est la fonction gamma. Cette valeur moyenne est calculée pour des systèmes de différentes fractions volumiques  $\phi$  et de différentes tailles  $N$ . Comme le montre la figure 4.4, le temps d'attente moyen  $\langle \tau_{\text{MD}} \rangle$  dépend significativement de la fraction volumique  $\phi$ .

La théorie classique de la nucléation [121, 68, 5] propose un cadre simple pour comprendre cette tendance, dans l'ensemble canonique à température  $T$  constante. Elle prédit l'existence d'une goutte critique correspondant au maximum de l'énergie libre  $F$  du système. Cette énergie libre résulte de la compétition entre un terme de surface déstabilisant, qui dépend de la tension de surface  $\gamma$  entre le liquide et le solide, et d'un terme volumique stabilisant, qui dépend de la différence d'énergie libre volumique  $f$  entre le liquide pur à l'équilibre et le solide pur à l'équilibre. Il vient :

$$F = \gamma L^2 - f L^3, \quad (4.9)$$

où  $L$  est la taille caractéristique de la goutte liquide. L'énergie libre atteint son maximum pour  $L \sim \gamma/f$  et la barrière énergétique  $F_{\text{bar}}$  se comporte comme :

$$F_{\text{bar}} \sim \gamma^3/f^2. \quad (4.10)$$

Dans cette approche purement thermodynamique et d'après la loi empirique d'Arrhenius, le temps d'attente moyen est donc supposé évoluer comme  $\langle \tau_{\text{MD}} \rangle \sim e^{(F_{\text{bar}}/(kT))}$ . De plus, l'énergie libre étant un paramètre extensif, l'énergie libre volumique dépend linéairement de la densité  $\rho = N/V$  du système :  $f = \mu\rho$ , où  $\mu$  est le potentiel chimique. La densité  $\rho$  et la fraction volumique  $\phi$  sont reliées par le volume  $\nu$  occupé par une particule  $\phi = \rho\nu$ . L'énergie volumique dépend donc linéairement de la fraction volumique. En utilisant l'expression de l'équation (4.10) et la dépendance linéaire de l'énergie libre volumique  $f$  avec la fraction volumique, on obtient finalement :

$$\langle \tau_{\text{MD}} \rangle \sim \exp \left[ \alpha (\phi)^{-2} \right], \quad (4.11)$$

où  $\alpha$  est une constante de proportionnalité. La figure 4.4 représente  $1/\sqrt{\ln(\langle \tau_{\text{MD}} \rangle)}$  en fonction de la fraction volumique  $\phi$ .

La dépendance linéaire de  $1/\sqrt{\ln(\langle \tau_{\text{MD}} \rangle)}$  en fonction de la fraction volumique n'est qu'approximativement vérifiée sur la figure 4.4. Les hypothèses de la théorie classique de nucléation sont, d'ailleurs, sujettes à controverse. En effet, l'existence d'une tension de surface entre le liquide et le solide n'est pas simple à prouver. De plus, la théorie de nucléation utilise les outils de la thermodynamique d'équilibre pour décrire un processus hors équilibre, c'est-à-dire la croissance de la goutte. Pour

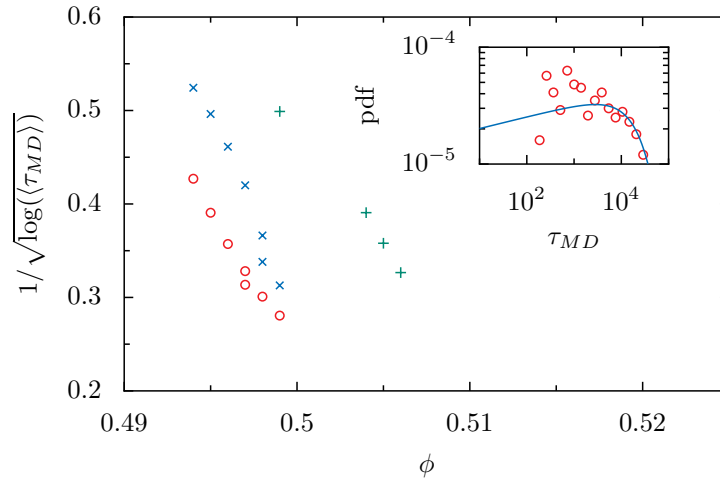


FIGURE 4.4 – Variation de la variable  $1/\sqrt{\log(\langle \tau_{MD} \rangle)}$ , déduite des simulations de dynamique moléculaire, en fonction de la fraction volumique pour différents nombres totaux de particules  $N = 576$  (cercles),  $N = 1728$  (croix) et  $N = 13824$  (plus). Dans l’encadré, la densité de probabilité du temps d’attente  $\tau_{MD}$  (cercle) est donnée pour  $N = 576$  et  $\phi = 0,497$ . La dérivée de la fonction de Weibull  $dW/d\tau$  (ligne continue) qui lui correspond le mieux est trouvée pour  $\lambda = 25000$  et  $k = 1,1$ . Les paramètres d’ajustement  $\lambda$  et  $k$  sont utilisés pour trouver la valeur moyenne  $\langle \tau_{MD} \rangle$  dans le graphique principal.

ces différentes raisons plusieurs tests expérimentaux [117, 52] et numériques [5] ont été réalisés et montrent les limites de la théorie classique de nucléation. Malgré tout, la théorie classique de nucléation fournit une interprétation simple de certaines étapes intermédiaires dans le processus de fusion homogène. C’est notamment le cas de la notion de goutte critique qui sera développée dans le chapitre 5.

La figure 4.4 représentant le temps de fusion moyen en fonction de la fraction volumique pour des systèmes de tailles différentes montre clairement l’existence d’effets de taille finie. Afin de visualiser un peu mieux les effets de taille finie, est représentée, sur la figure 4.5, la variation du temps d’attente moyen  $\langle \tau_{MD} \rangle$  en fonction de la taille  $N$  du système pour une fraction volumique donnée. En accord avec la littérature [6, 13, 1] et pour une fraction volumique donnée, le temps d’attente moyen  $\langle \tau_{MD} \rangle$  décroît considérablement avec la taille du système. En effet, dans le cas d’un état purement solide initialement, une stabilisation supplémentaire de la phase solide est provoquée par une boîte de simulation de petite taille avec des conditions aux bords périodiques. Les effets de taille finie seront étudiés un peu plus en détail dans le chapitre 5. Une autre façon de mettre en évidence les effets de taille finie est de caractériser l’état final du système en fonction du nombre de particules  $N$ . C’est ce qui est expliqué dans le paragraphe suivant.

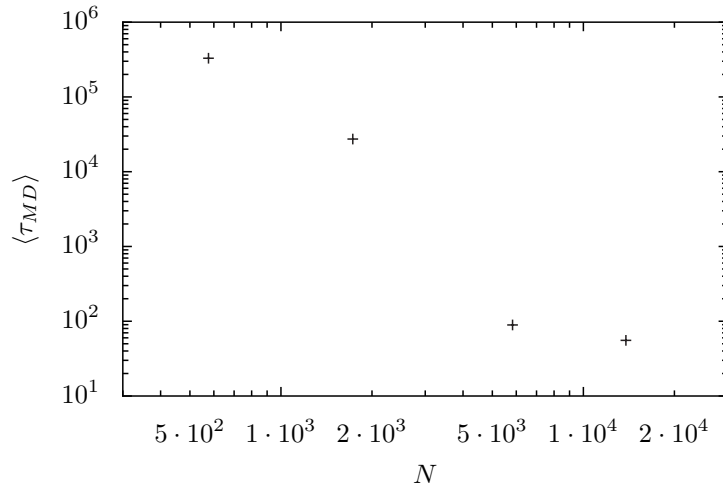


FIGURE 4.5 – Variation du temps d’attente moyen  $\langle \tau_{MD} \rangle$ , déduit des simulations de dynamique moléculaire, en fonction du nombre total de particules  $N$  et pour une fraction volumique  $\phi = 0,499$ .

Dans la limite des très grands systèmes et dans la gamme de fractions volumiques choisie, la thermodynamique prédit la coexistence du solide et du liquide à l’équilibre [71, 28]. La coexistence est effectivement observée pour un système contenant  $N = 110\,592$  particules. Ceci est matérialisé par le fait que le paramètre d’ordre global de liaison  $Q_6$  ne s’annule pas aux temps longs, comme le montre la figure 4.6a pour  $N = 110\,592$  et une fraction volumique  $\phi = 0,504$ . L’utilisation du paramètre d’ordre global  $Q_6$  permet ici de détecter la présence de zones cristallines libres de se déplacer dans un système majoritairement liquide. Cependant, la coexistence n’est jamais observée pour un nombre de particules inférieur, dans la gamme des fractions volumiques étudiées. Notamment, pour un système de  $N = 13\,824$  particules, toutes les simulations aboutissent à un paramètre d’ordre global  $Q_6$  nul, traduisant l’absence de zones cristallines. C’est ce que montre également la figure 4.6a. Une autre façon de mettre en évidence la coexistence entre liquide et solide, pour les systèmes suffisamment grands, est de s’intéresser à la variable  $S$  introduite dans l’équation (4.2) dans le cadre du paramètre d’ordre local de liaison. Pour  $N = 13\,824$  et  $\phi = 0,504$ , la densité de probabilité de la variable  $S$  représentée sur la figure 4.6b est nulle aux valeurs de  $S$  associées à un solide stable, alors qu’elle possède une bosse autour de ces mêmes valeurs, pour  $N = 110\,592$  et à la même fraction volumique. Malgré les effets de taille finie mis en évidence, la majorité des résultats de dynamique moléculaire seront donnés pour  $N = 13\,824$ , afin de conserver des temps de calcul raisonnables.



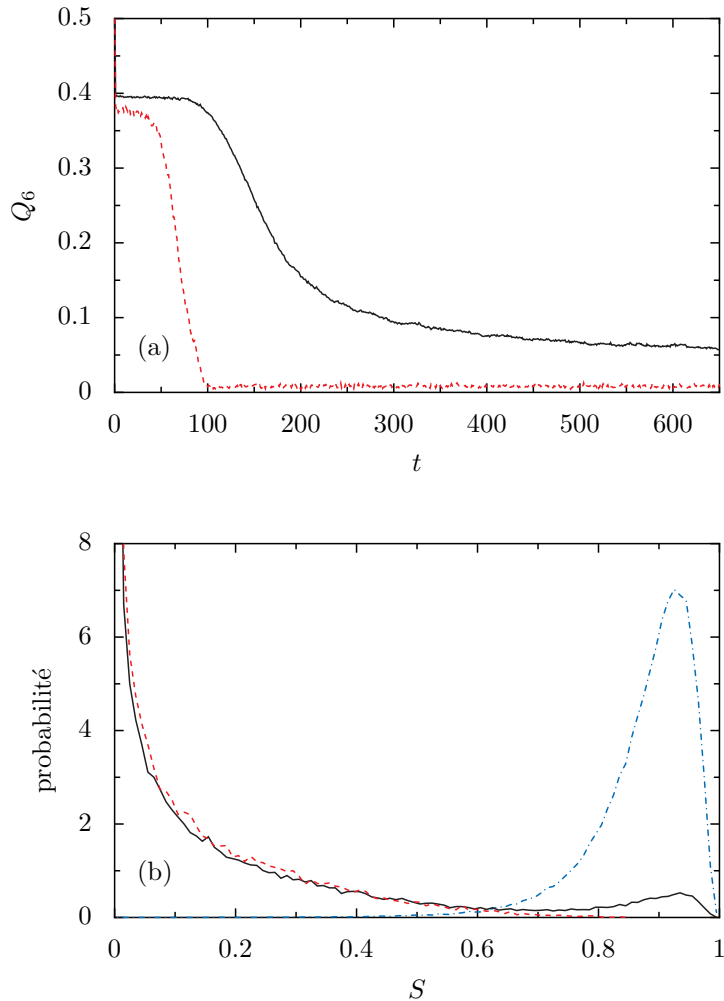


FIGURE 4.6 – Effets de taille finie sur la coexistence liquide-solide à l'équilibre en dynamique moléculaire. (a) Evolution temporelle du paramètre d'ordre global de liaison  $Q_6$ , pour un nombre total de particules  $N = 110\,592$  à la fraction volumique  $\phi = 0,504$  (ligne continue) et pour  $N = 13\,824$  à  $\phi = 0,499$  (tirets). La dernière fraction volumique est choisie pour que les temps d'attente soient comparables et traçables aisément sur le même graphique, dans les deux cas. (b) Densité de probabilité de la variable  $S$  pour un système où solide et liquide coexistent à l'équilibre pour  $N = 110\,592$  à  $\phi = 0,504$  (ligne continue) ; un solide stable pour  $N = 110\,592$  à  $\phi_f = 0,55$  (ligne pointillée) et un liquide pur à l'équilibre pour  $N = 13\,824$  à  $\phi = 0,504$  (tirets).

## 2 Mécanisme réactionnel

La possibilité de définir la nature, liquide ou solide, d'une particule, permet d'étudier la dynamique du processus de fusion du point de vue microscopique. L'accent est mis sur la probabilité pour qu'une particule change d'état en fonction du nombre  $n$  de ses voisins liquides ou solides. Plus précisément, les processus suivants sont considérés :



c'est-à-dire le changement d'état d'une particule solide entourée de  $n$  voisins liquides et le changement d'état d'une particule liquide entourée de  $n$  voisins solides. Les constantes de temps associées à ces processus peuvent être calculées. L'hypothèse faite, dans ce cas, est que la variable aléatoire comptant le nombre de fois qu'une particule solide change d'état, quand elle est entourée de  $n$  voisins liquides, suit une loi de Poisson de paramètre  $l_n$ . Dans ce cas, la probabilité  $P_n(S \rightarrow L)$  pour qu'une particule solide, entourée de  $n$  voisins liquides, devienne liquide pendant le petit intervalle de temps  $\Delta t_{\text{MD}}$  vaut :

$$P_n(S \rightarrow L) = l_n \times \Delta t_{\text{MD}}. \quad (4.14)$$

Le paramètre  $l_n$  est la constante de temps associée au processus de changement d'état d'une particule solide entourée de  $n$  voisins liquides. Cette constante de temps vérifie :

$$l_n = \lim_{\Delta t_{\text{MD}} \rightarrow 0} \frac{P_n(S \rightarrow L)}{\Delta t_{\text{MD}}}. \quad (4.15)$$

De même, si la variable aléatoire comptant le nombre de fois qu'une particule liquide devient solide, quand elle est entourée de  $n$  voisins solides, suit une loi de Poisson, alors la constante de temps  $s_n$  associée au processus de solidification d'une particule liquide entourée de  $n$  voisins solides vérifie :

$$s_n = \lim_{\Delta t_{\text{MD}} \rightarrow 0} \frac{P_n(L \rightarrow S)}{\Delta t_{\text{MD}}}, \quad (4.16)$$

où  $P_n(L \rightarrow S)$  est la probabilité pour qu'une particule liquide, entourée de  $n$  voisins solides, change d'état pendant l'intervalle de temps  $\Delta t_{\text{MD}}$ . La figure 4.7 donne la variation des probabilités renormalisées  $P_n(S \rightarrow L)/\Delta t_{\text{MD}}$  et  $P_n(L \rightarrow S)/\Delta t_{\text{MD}}$  en fonction de  $n$ , nombre de voisins liquides ou solides, pour deux valeurs faibles de

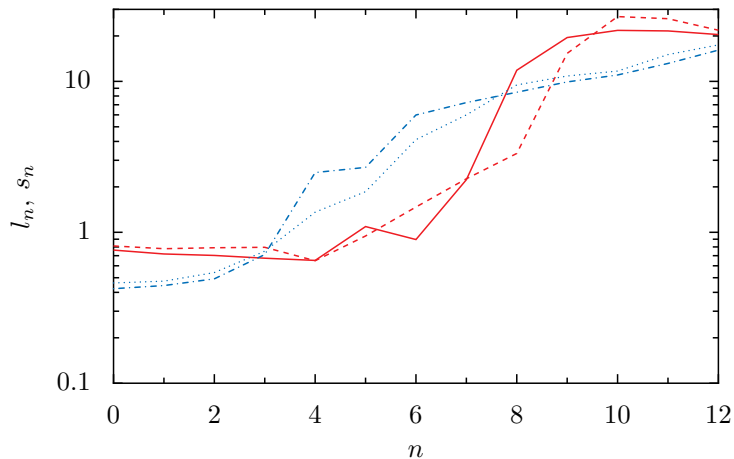


FIGURE 4.7 – Variation des probabilités renormalisées déduites de simulations de dynamique moléculaire en fonction du nombre  $n$  de voisins liquides ou solides pour une fraction volumique  $\phi = 0,506$ , un nombre total de particules  $N = 13\,824$  et pour les valeurs seuils  $S_{tr} = 0,4$  et  $n_{tr} = 4$ . La probabilité renormalisée  $P_n(S \rightarrow L)/\Delta t_{MD}$  pour qu’une particule solide entourée de  $n$  voisins liquides devienne liquide durant  $\Delta t_{MD} = 10^{-3}$  en fonction de  $n$  est représentée par la ligne continue. Même courbe pour  $\Delta t_{MD} = 10^{-4}$  (tirets). La probabilité renormalisée  $P_n(L \rightarrow S)/\Delta t_{MD}$  pour qu’une particule liquide entourée de  $n$  voisins solides devienne solide durant  $\Delta t_{MD} = 10^{-3}$  est représentée par la courbe en tirets et points. Même courbe pour  $\Delta t_{MD} = 10^{-4}$  (points).

l’intervalle de temps  $\Delta t_{MD}$ .

Ces probabilités renormalisées ont été calculées de la façon suivante. Une longue simulation de 10 000 unités de temps avant que la fusion ne survienne et de 10 000 unités de temps après qu’elle est survenue est réalisée, soit une durée totale de 20 000 unités de temps. Pendant cette simulation, la position de chaque particule dans le système est enregistrée toutes les unités de temps et après un intervalle de temps  $\Delta t_{MD} \ll 1$ , juste après chaque unité de temps. Les temps auxquels l’état du système est enregistré au cours de cette simulation sont schématisés sur la figure 4.8. Deux configurations séparées par une unité de temps sont supposées indépendantes, puisque chaque particule a subi plus de 20 collisions pendant cet intervalle. Le nombre de particules solides entourées par exactement  $n$  voisins liquides est déterminé à chaque unité de temps et sommé sur les 20 000 configurations indépendantes considérées. On obtient  $N_l^{tot}(n)$ . Puis, pour chaque configuration indépendante, les particules solides, entourées par exactement  $n$  voisins liquides et qui deviennent liquides pendant le petit intervalle  $\Delta t_{MD}$ , sont dénombrées et sommées sur les 20 000 configurations indépendantes. On obtient  $N_l(n)$ . La probabilité qu’une particule solide entourée de  $n$  voisins liquides devienne liquide pendant  $\Delta t_{MD}$

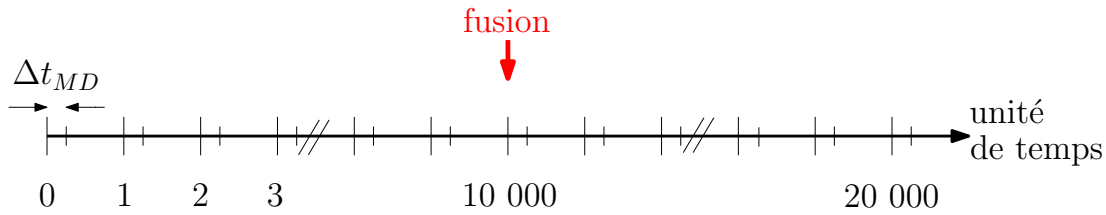


FIGURE 4.8 – Schéma des temps auxquels les positions des particules sont enregistrées pour le calcul des probabilités de changement d'état d'une particule. La durée totale de la simulation est de 20 000 unités de temps. L'intervalle de temps  $\Delta t_{MD}$  peut prendre deux valeurs  $\Delta t_{MD} = 10^{-3}$  ou  $\Delta t_{MD} = 10^{-4}$ .

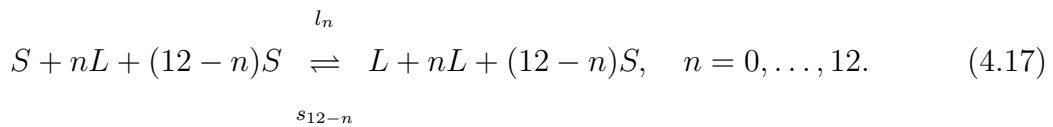
est donnée par  $P_n(S \rightarrow L) = N_l(n)/N_l^{tot}(n)$ . La courbe représentant la probabilité renormalisée  $P_n(S \rightarrow L)/\Delta t_{MD}$  est tracée sur la figure 4.7 pour deux valeurs différentes de l'intervalle de temps  $\Delta t_{MD} = 10^{-3}$  et  $\Delta t_{MD} = 10^{-4}$ . Le fait que la probabilité renormalisée reste inchangée, lors d'une diminution d'un facteur dix de l'intervalle de temps, conforte l'hypothèse de départ, à propos du caractère poissonien du processus de changement d'état considéré. Dans la suite, l'intervalle de temps  $\Delta t_{MD} = 10^{-3}$ , plus efficace du point de vue des temps de calcul, sera retenu. Au cours de la simulation de 20 000 unités de temps, une particule solide est plus souvent entourée par 0, 1, 2 ou 3 voisins liquides avant la fusion et par 9, 10, 11 ou 12 voisins liquides après. Afin d'obtenir des statistiques comparables aux petites et grandes valeurs de  $n$ , il est nécessaire de considérer une simulation ayant le même nombre d'unités de temps avant et après la fusion, ce qui a été fait. Les valeurs intermédiaires de  $n$  sont associées à une statistique de moins bonne qualité. Cependant,  $N_l^{tot}(n)$  est toujours supérieur à 10 000. Une procédure analogue est suivie pour calculer la probabilité renormalisée  $P_n(L \rightarrow S)/\Delta t_{MD}$  pour qu'une particule liquide entourée de  $n$  voisins solides devienne solide pendant l'intervalle  $\Delta t_{MD}$ . La variation de cette probabilité renormalisée en fonction du nombre  $n$  de voisins solides est également tracée sur la figure 4.7 pour deux valeurs différentes de l'intervalle de temps  $\Delta t_{MD} = 10^{-3}$  et  $\Delta t_{MD} = 10^{-4}$ . De même que précédemment, sa valeur ne dépend pas de l'intervalle de temps  $\Delta t_{MD}$  considéré.

Les courbes représentant les probabilités renormalisées pour qu'une particule change d'état en fonction du nombre de ses voisins liquides ou solides sont visibles sur la figure 4.7 et possèdent une forme sigmoïde caractéristique, avec deux plateaux nettement définis, pour un faible et un grand nombre de voisins liquides ou solides. La signification physique de ces plateaux est la suivante : une particule solide entourée d'un grand nombre de voisins liquides devient liquide à son tour dix fois plus vite qu'une particule solide entourée d'un faible nombre de voisins liquides.

La proposition symétrique est également vraie : une particule liquide entourée d'un grand nombre de voisins solides devient solide dix fois plus vite qu'une particule liquide entourée d'un faible nombre de voisins solides. De plus, la transition entre ces deux comportements est abrupte.

Pour tester la robustesse de ce résultat, différentes valeurs des variables seuils,  $S_{tr}$  et  $n_{tr}$ , définissant la nature liquide ou solide d'une particule, ont été prises. La variation des probabilités renormalisées en fonction du nombre  $n$  de voisins liquides ou solides, dans ces différents cas, est reportée sur la figure 4.9. Les valeurs des quatre plateaux restent approximativement stables sous le changement des valeurs seuils. Notamment, aussi bien dans le cas d'une particule solide entourée de  $n$  voisins liquides et devenant liquide que dans le cas d'une particule liquide entourée de  $n$  voisins solides et devenant solide, les constantes de temps obtenues pour les petites et grandes valeurs de  $n$  diffèrent toujours d'un ordre de grandeur.

Ces résultats suggèrent que l'on peut rendre compte de la complexité de la dynamique de fusion décrite par la dynamique moléculaire à l'aide d'un petit nombre de paramètres. Ceux-ci sont déduits des valeurs limites des probabilités de changement d'état d'une particule pour de petits et de grands nombres de voisins liquides ou solides. Ainsi, le mécanisme suivant est proposé pour rendre compte de la cinétique de fusion :



Les processus donnés dans l'équation (4.17) correspondent au changement d'état d'un site solide et, dans le sens inverse, à la solidification d'un site liquide. La description présentée ici est homogène et l'environnement d'une particule est pris en compte de façon effective à travers le nombre  $n$  de ses premiers voisins liquides ou solides. Le nombre total de premiers voisins est toujours pris égal à 12, en référence au cristal cubique à faces centrées, même si cette approximation est moins justifiée pour le liquide, dans lequel une particule est entourée d'un plus petit nombre de voisins. Par analogie avec les réactions chimiques, les processus décrits dans l'équation (4.17) peuvent être considérés comme autocatalytiques, dans la mesure où la présence de  $n$  sites liquides autour d'un site solide favorise sa fusion [110, 122] et où  $n$  sites solides autour d'un site liquide accélère sa solidification. Par ailleurs, l'ensemble de la sphère de voisins est supposée prendre part aux vitesses de réaction puisque le mécanisme proposé fait toujours intervenir les 12 premiers voisins dans leur totalité. Ainsi, la croissance non linéaire de la vitesse de transformation d'un site solide en liquide en

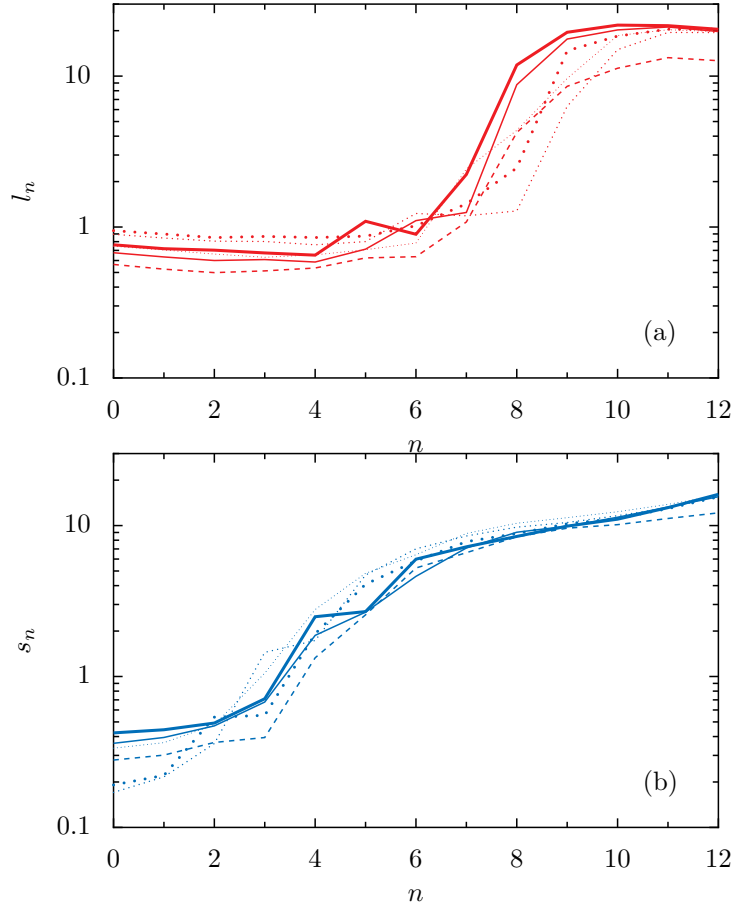


FIGURE 4.9 – Variation des probabilités renormalisées déduites de simulations de dynamique moléculaire en fonction du nombre  $n$  de voisins liquides ou solides pour une fraction volumique  $\phi = 0,506$ , un nombre total de particules  $N = 13\,824$ , pour  $\Delta t_{\text{MD}} = 10^{-3}$  et différentes valeurs seuils :  $S_{tr} = 0,2$  avec  $n_{tr} = 7$  (ligne continue) et  $n_{tr} = 8$  (ligne pointillée),  $S_{tr} = 0,3$  avec  $n_{tr} = 6$  (ligne continue) et  $n_{tr} = 7$  (ligne pointillée),  $S_{tr} = 0,4$  avec  $n_{tr} = 4$  (ligne continue) et  $n_{tr} = 5$  (ligne pointillée),  $U_{tr} = 0,5$  (tirets). Les lignes deviennent de plus en plus épaisses à mesure que  $S_{tr}$  augmente. (a) probabilité renormalisée  $P_n(S \rightarrow L)/\Delta t_{\text{MD}}$  pour qu'une particule solide entourée de  $n$  voisins liquides devienne liquide. (b) probabilité renormalisée  $P_n(L \rightarrow S)/\Delta t_{\text{MD}}$  pour qu'une particule liquide entourée de  $n$  voisins solides devienne solide.

fonction du nombre de voisins liquides est limitée par sa dépendance avec le nombre de voisins solides, d'autant plus petit que le nombre de voisins liquides est grand. Une remarque similaire s'applique pour la croissance non linéaire de la vitesse de solidification d'un site liquide en fonction de la nature liquide de sa sphère de voisins. Le grand nombre de particules intervenant dans les processus décrits ne permet pas de les considérer comme des actes élémentaires. Les processus retenus renseignent néanmoins à la fois sur les dynamiques microscopiques et macroscopiques.

*A priori*, la dynamique devrait dépendre de  $2 \times 13 = 26$  constantes cinétiques  $l_n$  et  $s_n$  pour  $n = 0, \dots, 12$ . Cependant, dans un système qui pourrait atteindre l'équilibre thermodynamique, le bilan détaillé imposerait que chaque processus se produise avec la même probabilité que le processus inverse :

$$l_n S_{eq}^{13-n} L_{eq}^n = s_{12-n} S_{eq}^{12-n} L_{eq}^{n+1}, \quad (4.18)$$

où  $S_{eq}$  et  $L_{eq}$  sont respectivement les nombres de particules solides et liquides à l'équilibre. Ainsi, le bilan détaillé impose :

$$\frac{l_n}{s_{12-n}} = \frac{L_{eq}}{S_{eq}} \quad \text{pour tout } n. \quad (4.19)$$

Les quantités de particules liquides et solides à l'équilibre sont indépendantes du nombre  $n$  et les rapports  $l_n/s_{12-n}$  devraient donc tous être égaux, quel que soit  $n$ . Parallèlement, la persistance des quatre plateaux identifiés sur les courbes représentant les probabilités renormalisées en fonction du nombre de voisins liquides ou solides dans les figures 4.7 et 4.9, invite à ne considérer que quatre constantes cinétiques, notées  $l_0, l_{12}, s_0, s_{12}$ . Pour les valeurs seuils  $S_{tr} = 0,4$  et  $n_{tr} = 4$ , les hauteurs de plateaux observés en dynamique moléculaire conduisent à  $l_0 = 0,8$ ,  $l_{12} = 22$ ,  $s_0 = 0,5$ , et  $s_{12} = 15$ . Pour séparer les domaines d'application de ces quatre constantes cinétiques, il est nécessaire d'introduire également deux coefficients stœchiométriques limites  $n_l$  et  $n_s$  tels que :

$$l_n = l_0 \quad \text{pour } 0 \leq n < n_l \quad \text{et} \quad l_n = l_{12} \quad \text{pour } n_l \leq n < 12, \quad (4.20)$$

$$s_n = s_0 \quad \text{pour } 0 \leq n < n_s \quad \text{et} \quad s_n = s_{12} \quad \text{pour } n_s \leq n < 12. \quad (4.21)$$

Plus précisément,  $n_l$  délimite deux domaines de la variable  $n$ , représentant le nombre de sites liquides, associés à des valeurs différentes des constantes cinétiques  $l_n = l_0$  et  $l_n = l_{12}$  impliquées dans le changement d'état d'un site solide. De même,  $n_s$  délimite deux domaines de la variable  $n$ , représentant le nombre de sites solides, associés à des valeurs différentes des constantes cinétiques  $s_n = s_0$  et  $s_n = s_{12}$  impliquées dans

la solidification d'un site liquide. Les valeurs des limites  $n_l$  et  $n_s$  sont proches du milieu de l'intervalle  $[0, 12]$ . La méthode suivie pour attribuer une valeur précise aux deux coefficients limites  $n_l$  et  $n_s$  sera expliquée dans la suite.

D'après les valeurs observées pour les plateaux identifiés sur les courbes représentant les probabilités renormalisées en fonction du nombre de voisins liquides ou solides dans la figure 4.7, les ordres de grandeur suivants sont imposés pour les quatre constantes cinétiques :

$$l_0 \ll l_{12}, \quad s_0 \ll s_{12}. \quad (4.22)$$

L'ajustement des résultats de dynamique moléculaire avec ceux du mécanisme réactionnel conduisent donc à la violation du bilan détaillé donné dans l'équation (4.19). Pour le modèle, cette violation du bilan détaillé correspond à l'introduction de flux maintenant le système hors équilibre. Des échanges appropriés avec le milieu extérieur, cachés dans l'équation (4.17), sont supposés empêcher la relaxation du système vers l'équilibre. Ainsi le mécanisme donné dans l'équation (4.17) propose une approche dynamique de la fusion, dans le cadre de systèmes maintenus hors équilibre. Il sera vu, par la suite, qu'il s'agit d'une façon simple d'approcher la transition de l'état métastable vers l'état d'équilibre par la transition entre deux états stationnaires d'un système maintenu hors équilibre.

Enfin, il est utile de remarquer que le biais favorisant la fusion, dans le cas considéré ici, se matérialise par le fait que les constantes de temps  $l_0$  et  $l_{12}$  associées à la fusion d'une particule solide sont plus élevées que leurs équivalents  $s_0$  et  $s_{12}$  associés à la solidification d'une particule liquide :  $l_0 > s_0$  et  $l_{12} > s_{12}$ . Cela laisse supposer qu'un mécanisme analogue peut être proposé pour décrire la dynamique d'un liquide surfondu en gardant les conditions  $l_0 \ll l_{12}$  et  $s_0 \ll s_{12}$ , mais en imposant  $s_0 > l_0$  et  $s_{12} > l_{12}$ .

### 3 Approches de champ moyen et de Monte-Carlo cinétique

A partir des processus décrits dans l'équation (4.17), une approche de champ moyen ainsi qu'une méthode de Monte-Carlo cinétique peuvent être introduites. Ces deux approches utilisent les valeurs des constantes de temps déduites des simulations de dynamique moléculaire et prédisent potentiellement le nombre de particules liquides dans l'état métastable et dans l'état final ainsi que la durée de l'état métastable.



### 3.1 Approche de champ moyen

L'approche de champ moyen consiste à décrire la dynamique à l'aide d'un nombre réduit de variables dans le cadre d'une description macroscopique et déterministe. Les variables utilisées sont définies à l'échelle du système total et ne fluctuent pas. L'échelle utilisée dans cette description est celle du système entier, considéré comme macroscopique. D'après les processus introduits dans l'équation 4.17 et justifiés par les résultats de dynamique moléculaire, la dynamique du système total peut être réduite à l'évolution temporelle du nombre total  $N_L$  de particules liquides et du nombre total  $N_S$  de particules solides. De plus, la conservation du nombre total  $N$  de particules impose  $N_L + N_S = N$ . Ainsi, grâce au mécanisme décrit dans l'équation (4.17) et en utilisant les lois de la cinétique chimique, une seule équation différentielle peut être dégagée :

$$\begin{aligned} \frac{dN_L}{dt} = & l_0 \sum_{n=0}^{n_l-1} N_L^n (N - N_L)^{13-n} + l_{12} \sum_{n=n_l}^{12} N_L^n (N - N_L)^{13-n}, \\ & - s_0 \sum_{n=0}^{n_s-1} (N - N_L)^n N_L^{13-n} - s_{12} \sum_{n=n_s}^{12} (N - N_L)^n N_L^{13-n}, \end{aligned} \quad (4.23)$$

où les paramètres  $l_0$ ,  $l_{12}$ ,  $s_0$  et  $s_{12}$  s'interprètent comme des constantes cinétiques. Les états stationnaires associés à cette dynamique vérifient l'équation suivante :

$$\begin{aligned} 0 = & \sum_{n=0}^{n_l-1} l_0 N_L^n (N - N_L)^{13-n} + \sum_{n=n_l}^{12} l_{12} N_L^n (N - N_L)^{13-n}, \\ & - \sum_{n=0}^{n_s-1} s_0 (N - N_L)^n N_L^{13-n} - \sum_{n=n_s}^{12} s_{12} (N - N_L)^n N_L^{13-n} \end{aligned} \quad (4.24)$$

Le point important est que ce polynôme du 13<sup>ème</sup> degré en  $N_L$  se comporte comme une cubique dans la limite  $l_0/l_{12} \ll 1$  et  $s_0/s_{12} \ll 1$ . Il possède alors trois racines réelles, dont deux correspondent à deux états stationnaires stables distincts, la troisième correspondant à un état stationnaire instable. Les deux états stationnaires stables, au premier ordre en  $l_0/l_{12}$  et  $s_0/s_{12}$ , sont donnés par :

$$\frac{N_L}{N_S} \sim \frac{l_0}{s_{12}}, \quad (4.25)$$

$$\frac{N_L}{N_S} \sim \frac{l_{12}}{s_0}. \quad (4.26)$$

Le premier état stationnaire, où le nombre de particules liquides est faible peut être comparé à l'état métastable obtenu en dynamique moléculaire. De même, le deu-

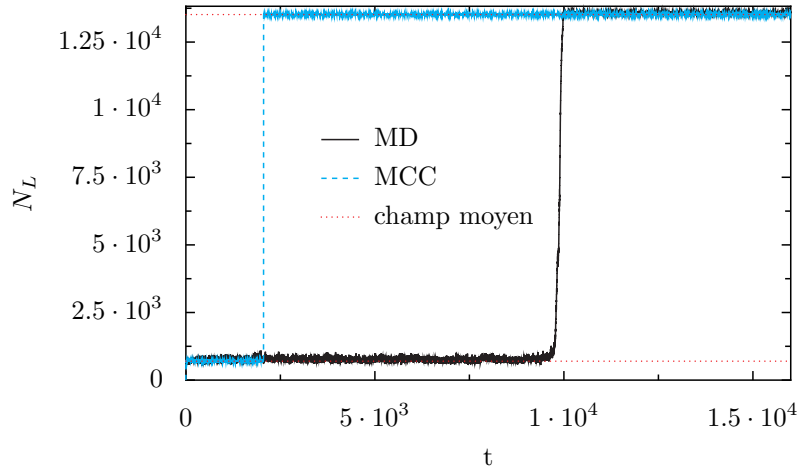


FIGURE 4.10 – Nombre  $N_L$  de particules liquides en fonction du temps dans les trois descriptions différentes. La ligne continue représente le résultat d’une simulation de dynamique moléculaire pour la fraction volumique  $\phi = 0,506$  et un nombre total de particules  $N = 13\,824$ . Les tirets donnent le résultat d’une simulation de Monte-Carlo cinétique pour le même nombre total de particules et pour un pas de temps  $\Delta t = 10^{-2}$ . Les lignes pointillées représentent les deux états stationnaires stables de l’approche de champ moyen. Dans les deux dernières approches les paramètres dynamiques choisis sont  $n_l = 5$ ,  $n_s = 7$  et  $l_0 = 0,8$ ,  $l_{12} = 22$ ,  $s_0 = 0,5$ ,  $s_{12} = 15$ .

xième état stationnaire, où le nombre de particules liquides est très élevé est comparable à l’état d’équilibre final obtenu par dynamique moléculaire. La figure 4.10 montre un accord quantitatif entre les nombres de particules liquides dans le premier état stationnaire stable de l’approche de champ moyen et l’état métastable des simulations de dynamique moléculaire, d’une part, et entre les nombres de particules liquides dans le deuxième état stationnaire stable de l’approche de champ moyen et l’état d’équilibre final des simulations de dynamique moléculaire, d’autre part. Les états stationnaires de l’approche de champ moyen ont été tracés à l’aide des valeurs des plateaux trouvées précédemment, c’est-à-dire pour  $l_0 = 0,8$ ,  $l_{12} = 22$ ,  $s_0 = 0,5$ , et  $s_{12} = 15$ . L’accord entre les nombres de particules liquides dans les deux états stationnaires stables de l’approche de champ moyen ainsi que dans les états métastable et d’équilibre des simulations de dynamique moléculaire encourage à utiliser le mécanisme réactionnel proposé dans l’équation (4.17) pour prédire le temps de fusion stochastique. L’idée est que ce temps de fusion est analogue au temps mis par le système maintenu hors équilibre pour passer d’un état stationnaire stable à l’autre. Pour obtenir ce temps d’attente, il est nécessaire de prendre en compte les fluctuations du nombre total de particules liquides et donc d’aller au delà de l’approche de champ moyen.

### 3.2 Méthode de Monte-Carlo cinétique

Pour dépasser, d'une part, l'approche de champ moyen et tenir compte des fluctuations du nombre de particules liquides et pour rendre compte, d'autre part, de façon explicite de la dépendance spatiale du phénomène, une méthode de Monte-Carlo cinétique (MCC) peut être élaborée à partir des processus définis dans l'équation (4.17).

Dans une simulation de Monte-Carlo cinétique, les particules sont immobiles et placées sur un réseau de symétrie CFC comme le cristal simulé par dynamique moléculaire. Chaque nœud du réseau est soit solide, soit liquide et possède exactement 12 voisins proches. Des conditions aux bords périodiques sont imposées. Initialement, tous les nœuds sont solides. Puis, en accord avec les processus (4.17), les règles suivantes sont appliquées pour le changement d'état de chaque nœud pendant le pas de temps  $\Delta t$ . Si un site solide est entouré de  $0 \leq n < n_l$  voisins liquides, il devient lui-même liquide avec la probabilité  $l_0 \Delta t$ . Si un site solide est entouré de  $n_l \leq n \leq 12$  voisins liquides, il change d'état avec une probabilité plus élevée  $l_{12} \Delta t$ . De façon similaire, un site liquide entouré de  $0 \leq n < n_s$  voisins solides est transformé en liquide avec la probabilité  $s_0 \Delta t$  et un site liquide entouré de  $n_s \leq n \leq 12$  voisins solides change d'état avec la probabilité  $s_{12} \Delta t$ . La méthode de Monte-Carlo cinétique décrit les phénomènes à une échelle intermédiaire entre l'échelle macroscopique de l'approche de champ moyen et l'échelle microscopique de la dynamique moléculaire. L'échelle est intermédiaire dans le sens où, dans les simulations de MCC, les positions ne fluctuent pas, les particules conservent leur position moyenne, c'est-à-dire les nœuds du réseau, et les vitesses des particules ne sont pas explicitement prises en compte. L'état du système est réduit à la donnée de la nature liquide ou solide de chaque particule et les fluctuations sont reproduites par les changements d'état stochastiques des particules.

L'évolution temporelle du nombre de sites liquides  $N_L$  déduite de simulations de MCC est montrée sur la figure 4.10 pour les mêmes paramètres  $l_0 = 0,8$ ,  $l_{12} = 22$ ,  $s_0 = 0,5$ , et  $s_{12} = 15$  que ceux utilisés pour tracer les résultats de l'approche de champ moyen. De plus, les valeurs des coefficients limites  $n_l$  et  $n_s$  sont choisis comme paramètres ajustables de façon à ce que les temps d'attente moyens avant la fusion  $\langle \tau_{MD} \rangle$ , défini en dynamique moléculaire, et  $\langle \tau_{MCC} \rangle$ , défini dans les simulations de MCC, coïncident. Ici,  $\tau_{MCC}$  est le temps nécessaire pour que le nombre de sites liquides atteignent la valeur  $N_L = 0,6N$ . Comme déjà remarqué sur la figure 4.3 représentant l'évolution temporelle du nombre de particules liquides et du paramètre d'ordre global  $\sigma$  pour une même réalisation de dynamique moléculaire, le nombre

$n_l$	$n_s$	$\langle\tau_{\text{MCC}}\rangle$
5	6	> 500 000
5	7	2 000
5	8	5
6	8	> 500 000

TABLE 4.1 – Variation du temps d’attente moyen avant que la fusion ne survienne,  $\langle\tau_{\text{MCC}}\rangle$ , déduit de simulations de Monte-Carlo cinétique pour différentes valeurs des coefficients stœchiométriques limites  $n_s$  et  $n_l$  et pour les mêmes paramètres que dans la figure 4.10.

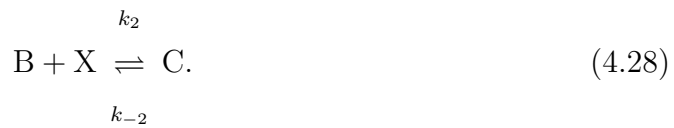
de particules liquides atteint la valeur  $N_L = 0,6N$  approximativement au moment où le paramètre d’ordre global  $\sigma$  atteint la valeur  $\sigma = 0,2$ , ce qui est choisi comme critère pour définir le temps d’attente  $\tau_{\text{MD}}$  en dynamique moléculaire. Les temps d’attente ont donc une définition comparable en MCC et en dynamique moléculaire. La moyenne du temps d’attente  $\langle\tau_{\text{MCC}}\rangle$  est réalisée en utilisant différentes graines pour le générateur de nombres aléatoires. Le tableau 4.1 donne les temps d’attente moyens  $\langle\tau_{\text{MCC}}\rangle$  trouvés en MCC pour différentes valeurs des paramètres  $n_l$  et  $n_s$ .

En dynamique moléculaire, pour la fraction volumique et le nombre total de particules correspondant aux constantes cinétiques choisies dans les simulations de MCC réalisées, le temps d’attente moyen est  $\langle\tau_{\text{MD}}\rangle \sim 11\,800$ . Le meilleur choix pour les coefficients stœchiométriques limites est donc  $n_l = 5$  et  $n_s = 7$ . Dans ce cas et comme illustré sur la figure 4.10 représentant l’évolution temporelle du nombre de particules liquides pour une réalisation de dynamique moléculaire et une réalisation de MCC, les résultats des deux simulations sont très similaires, à la fois du point de vue du nombre de particules liquides dans les deux états et de la durée de l’état métastable. Cependant, même en faisant le meilleur choix possible pour les valeurs de  $n_l$  et  $n_s$ , l’écart entre les temps de fusion moyens obtenus en MCC et en dynamique moléculaire reste élevé. C’est une limite du modèle de Monte-Carlo cinétique qui peut être due à plusieurs facteurs. Tout d’abord, les paramètres  $n_l$  et  $n_s$  étant des entiers, l’ajustement ne peut pas être réalisé de façon extrêmement fine. La dépendance des résultats de simulations de Monte-Carlo cinétique en fonction du choix de  $n_l$  et  $n_s$  sera discuté dans le chapitre suivant. Ensuite, l’introduction de seulement quatre valeurs de constantes cinétiques au lieu des 26 possibles limite clairement la qualité de l’ajustement entre MCC et dynamique moléculaire. Néanmoins, ce qui serait gagné du point de vue quantitatif avec 26 constantes cinétiques ferait perdre le caractère minimal du modèle de MCC proposé. Pour finir, le modèle de MCC ne fait intervenir que l’interaction entre premiers voisins et suppose que l’environnement

d'un site liquide peut être décrit de la même façon que celui d'un site solide dans un cristal CFC. Ce point sera également réexaminé dans le chapitre 5.

### 3.3 Lien avec le modèle de Schlögl

La similarité entre les résultats de dynamique moléculaire et ceux des modèles déduits du mécanisme proposé dans l'équation (4.17) n'est pas fortuite. En effet, l'analogie entre les transitions de phase d'équilibre et la dynamique de systèmes maintenus hors d'équilibre a déjà été explicitée [110, 122]. C'est notamment le cas du modèle proposé par Schlögl [110, 123] en 1972, qui établit une analogie entre la transition de phase liquide-gaz et un système réactif bistable maintenu loin de l'équilibre, dont le mécanisme donné par l'équation (4.17) s'inspire. Le modèle de Schlögl s'écrit ainsi :



où les concentrations des espèces A, B et C sont supposées être maintenues constantes grâce à des échanges adéquats avec le milieu extérieur. On notera l'existence d'une étape autocatalytique trimoléculaire (Eq. (4.27)), telle que la vitesse de formation de l'espèce X est d'autant plus grande que l'espèce X est déjà présente. L'équation qui donne l'évolution temporelle de la seule concentration variable, la concentration en l'espèce X, est donc :

$$\frac{dX}{dt} = k_1AX^2 - k_{-1}X^3 - k_2BX + k_{-2}C, \quad (4.29)$$

et les états stationnaires  $X^*$  sont solutions du polynôme d'ordre 3 suivant :

$$k_{-2}C = k_2BX^* - k_1AX^{*2} + k_{-1}X^{*3}. \quad (4.30)$$

L'équation régissant les états stationnaires est analogue à l'équation d'état des gaz de van der Waals, valable entre autre près du point critique de la transition liquide-gaz :

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad \text{pour une mole,} \quad (4.31)$$

Liquéfaction du gaz	Modèle de Schlögl
$V$	$1/X^*$
$P$	$k_{-2}C$
$RT$	$k_2B$
$RT_c$	$(k_1A)^2/(3k_{-1})$
$P_c$	$(k_1A)^3/(3^3k_{-1}^2)$

TABLE 4.2 – Analogie entre la transition liquide-gaz et le modèle dynamique de Schlögl.  $V$  correspond au volume du gaz à l'équilibre,  $P$  à sa pression,  $T$  à sa température,  $R$  est la constante des gaz parfaits.  $T_c$  et  $P_c$  sont respectivement la température et la pression critiques du gaz.

où  $P$  est la pression dans le gaz,  $V$  son volume,  $T$  sa température,  $R$  la constante des gaz parfaits,  $a$  la pression de cohésion et  $b$  le covolume. Sous l'approximation  $b \ll V$  et au troisième ordre du développement en  $b/V$ , cette relation donne l'équation du viriel :

$$P = \frac{RT}{V} - \frac{\alpha}{V^2} + \frac{\beta}{V^3}, \quad (4.32)$$

avec  $\alpha = a - bRT$  et  $\beta = b^2RT$ . L'analogie entre les deux équations (4.30) et (4.32) est évidente. Ce sont des cubiques qui régissent, dans le premier cas, le nombre et la valeur des états stationnaires pour la concentration en  $X$  en fonction des différents paramètres du problème et, dans le deuxième cas, l'évolution de la pression en fonction de la température et du volume autour de la transition liquide-gaz. On peut pousser l'analogie plus loin, c'est ce qui est fait dans le tableau 4.2. La zone de coexistence entre liquide et gaz dans le cadre de la transition de phase d'équilibre correspond au domaine de bistabilité, c'est-à-dire au domaine d'existence de deux points fixes stables, dans le modèle hors équilibre de Schlögl. Le point fixe instable n'a pas d'équivalent thermodynamique simple. Pour  $k_2B = (k_1A)^2/(3k_{-1})$  et  $k_{-2}C = (k_1A)^3/(3^3k_{-1}^2)$ , l'équation (4.30) du modèle de Schlögl admet une racine triple  $X^* = k_1A/(3k_{-1})$ . C'est la limite ultime où les 3 racines existent. Dans l'analogie avec la transition de phase liquide-gaz, cela correspond au point critique, dernier point de l'espace  $(P, T, V)$  où il y a coexistence entre le liquide et le gaz. D'un point de vue analytique, l'analogie repose sur le comportement des deux équations cubiques (4.32) et (4.30) mises en jeu. Ce comportement est également retrouvé dans le modèle proposé dans l'équation (4.17), qui admet, dans une gamme de paramètres, deux solutions stables.

Par ailleurs, comme cela semble vérifié dans le cas de la transition liquide-gaz [131], on est enclin à assimiler la spinodale thermodynamique et la spinodale cinétique. La spinodale thermodynamique correspond à la courbe délimitant la zone

de coexistence des phases pures, à l'équilibre, dans l'espace  $(P, V)$  en fonction de la température, comme le montre la figure 4.11. Le point critique n'est rien d'autre que le sommet de cette courbe. La spinodale cinétique, quant à elle, représente l'ultime limite d'existence de l'état métastable dans le même espace  $(P, V)$ , avant que l'équilibre ne soit atteint. Identifier ces deux définitions de la spinodale revient à dire que l'état métastable n'est clairement identifiable que si l'état d'équilibre final contient les deux phases. Au delà, l'évolution vers l'état d'équilibre monophasé est trop rapide pour isoler un régime métastable. L'analogie avec le modèle de Schlögl peut donc être poussée et les deux états stationnaires stables du modèle de Schlögl correspondent à l'état métastable et à l'état d'équilibre final de la transition de phase du premier ordre. C'est cette analogie qui a guidé ici le choix de l'équation (4.17) pour modéliser la transition solide-liquide.

En conclusion de ce chapitre, il est montré que l'attribution d'une nature liquide ou solide à une particule en dynamique moléculaire entraîne l'apparition de quatre valeurs nettement distinctes pour les constantes cinétiques associées au changement d'état d'une particule en fonction de la nature de ses voisins. Les constantes cinétiques associées à la transformation d'une particule solide en liquide prennent essentiellement deux valeurs, distinctes d'un ordre de grandeur, selon que le nombre de ses voisins liquides est faible ou élevé. De même, les constantes cinétiques associées à la solidification d'une particule liquide, prennent deux valeurs, séparées par un facteur 10, selon que le nombre de ses voisins solides est faible ou élevé. L'existence de ces quatre valeurs, ainsi que l'introduction de deux paramètres supplémentaires pour délimiter les domaines d'application des différentes constantes cinétiques, permet d'établir un mécanisme simple décrivant la dynamique de la fusion homogène. Ce mécanisme donne lieu à une approche de champ moyen capable de prédire les nombres de particules liquides dans l'état métastable et dans l'état d'équilibre des simulations de dynamique moléculaire. De plus, le mécanisme réactionnel permet la conception d'un modèle de Monte-Carlo cinétique capable de reproduire la transition stochastique d'un état à un autre. La priorité est donnée au caractère minimal du modèle plutôt qu'à la recherche d'un accord quantitatif excellent entre le temps moyen de fusion obtenu en dynamique moléculaire et le temps de transition entre les deux états stationnaires stables du modèle de Monte-Carlo cinétique.

Dans le cadre de cette approche minimale, l'essentiel de la dynamique microscopique de fusion peut donc être réduit à la donnée de six paramètres dynamiques. Dans le chapitre suivant, le modèle de Monte-Carlo cinétique établi ici sera utilisé pour explorer les propriétés de la goutte critique. De plus, les résultats obtenus seront

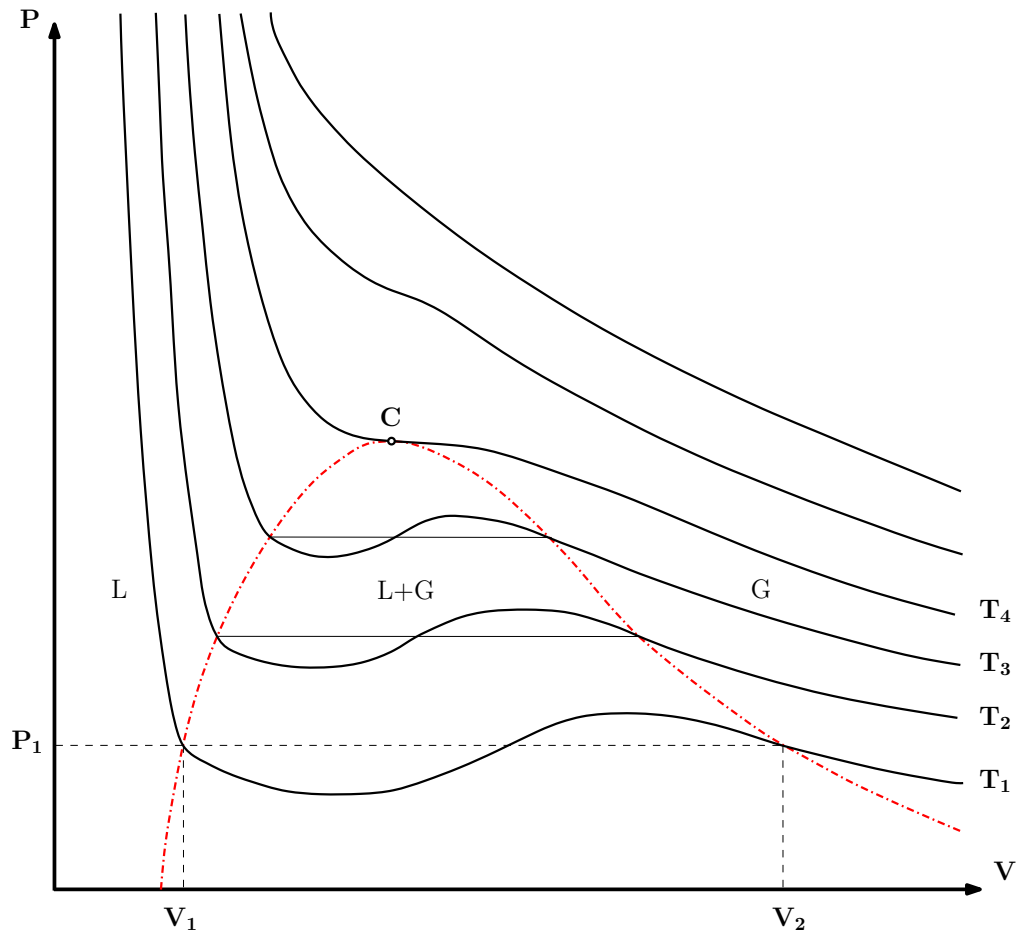


FIGURE 4.11 – Schéma des courbes spinodale et isothermes de la transition de phase liquide-vapeur dans l'espace  $(P, V)$ .  $P$  représente la pression à l'équilibre et  $V$  le volume. Les isothermes, à différentes températures  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$  et  $T_4$  sont représentées par les courbes continues. La spinodale (tiret et point) délimite la zone de coexistence du liquide et du gaz (L+G) d'une part, des zones d'existence des phases pures (L et G) d'autre part. Le point critique est représenté par la lettre C. A la pression  $P_1$  et à la température  $T_1$  le liquide pur a un volume  $V_1$  et le gaz pur un volume  $V_2$ .



comparés avec soin à leur équivalent en dynamique moléculaire, afin de déterminer la fiabilité du modèle de Monte-Carlo cinétique.

## Chapitre 5

# Mécanisme microscopique de la nucléation d'une goutte critique

Le modèle de Monte-Carlo cinétique (MCC) conçu à partir du mécanisme réactionnel proposé dans le chapitre 4 reproduit assez fidèlement les résultats de dynamique moléculaire concernant l'évolution temporelle du nombre total de particules liquides dans le système. Or, le modèle de Monte-Carlo cinétique est potentiellement capable de prédire bien plus que le nombre total de sites liquides. Il peut en particulier prédire les détails de la dynamique microscopique qui entraînent la fusion du système. Afin de déterminer la fiabilité du modèle de MCC, ses prédictions doivent être comparées aux résultats correspondants de dynamique moléculaire. D'après la théorie classique de la nucléation, la présence d'une goutte de liquide de taille critique est nécessaire à la fusion de l'ensemble du système et l'existence de cette goutte entraîne avec la même probabilité, soit la fusion complète, soit le retour dans l'état métastable proche de l'état solide. Il s'agit ici de reprendre le concept de goutte critique et de lui donner un sens dans les simulations de Monte-Carlo cinétique et de dynamique moléculaire. Pour cela, il est nécessaire d'identifier une configuration microscopique ayant une chance sur deux d'évoluer vers le système totalement liquide et une chance sur deux de retourner dans un système essentiellement solide. Dans ce but, une attention particulière est portée à la densité de probabilité du temps de fusion, défini comme le temps d'attente entre l'état initial et l'augmentation brusque du nombre de sites ou de particules liquides dans le système. Différents états initiaux sont considérés, soit entièrement solides, soit contenant déjà quelques sites ou particules liquides. Les caractéristiques de la densité de probabilité du temps de fusion sont discutées en fonction de l'état initial, dans les simulations de Monte-Carlo cinétique et de dynamique moléculaire. Une des propriétés identifiées sur la densité de probabilité du temps de fusion est reliée à l'existence d'une goutte critique.

Une fois que la goutte critique est définie de façon similaire dans les deux types de dynamique, l'efficacité de l'algorithme de Monte-Carlo cinétique par rapport à la dynamique moléculaire est mise à profit pour étudier les propriétés de la goutte critique. En particulier, la taille d'une goutte critique sphérique est déterminée pour les paramètres dynamiques du modèle Monte-Carlo cinétique correspondant le mieux aux résultats de dynamique moléculaire. L'influence de la forme de la goutte sur sa capacité à envahir tout le système est discutée en MCC. Enfin, les effets de taille finie sur les propriétés de la goutte et le temps de fusion sont analysés dans les simulations de Monte-Carlo cinétique et en dynamique moléculaire.

Dans un premier temps, le caractère bimodal de la densité de probabilité du temps de fusion est constaté à la fois dans les simulations de MCC et de dynamique moléculaire. Un critère définissant le caractère critique d'une configuration microscopique en est déduit. Dans un second temps, la taille et la forme de la goutte et l'influence de la taille totale du système sur les propriétés critiques sont étudiées en MCC et les résultats sont comparés à ceux de dynamique moléculaire.

## 1 Distribution bimodale du temps de fusion

Comme déjà mentionné dans le paragraphe 1.2 du chapitre 4, la théorie classique de la nucléation prédit l'existence d'une goutte critique dont le rayon correspond à un maximum local de l'énergie libre [121, 68, 5]. La symétrie locale de ce maximum garantit qu'une configuration contenant une goutte critique entraîne la fusion du système avec une probabilité  $1/2$  et un retour dans l'état métastable proche du solide avec la même probabilité [127]. Cette idée a déjà été utilisée pour définir un critère permettant d'identifier des gouttes critiques dans des simulations de Monte-Carlo. Plus précisément, dans la référence [127], une goutte est dite critique si elle croît ou décroît avec la même probabilité lorsqu'elle est soumise à une petite perturbation. De façon analogue, en dynamique moléculaire et dans l'ensemble canonique, des configurations microscopiques contenant de nombreux défauts ont été identifiées comme pouvant conduire, soit à la fusion du système, soit à un retour vers un réseau plus ordonné [38, 37]. L'enjeu est donc, ici, de trouver un critère adapté à la fois au modèle de Monte-Carlo cinétique et à la dynamique moléculaire pour déterminer le caractère critique d'une configuration microscopique. C'est la densité de probabilité du temps de fusion qui fournit ce critère.

## 1.1 Simulations de Monte-Carlo cinétique

Afin d'identifier des configurations qui ont une chance d'être critiques dans les simulations de Monte-Carlo cinétique et d'analyser la densité de probabilité du temps de fusion qui leur est associée, la procédure suivante est appliquée. Une première simulation de référence est lancée à partir d'un état initial où tous les sites sont solides. La nature, liquide ou solide, de chaque site est enregistrée à chaque pas de temps. Quatre configurations issues de la simulation de référence sont conservées à des temps légèrement inférieurs au moment où l'augmentation abrupte du nombre total de sites liquides est observée. Puis, à partir de chacune de ces quelques configurations, un millier de simulations sont relancées, pour des valeurs différentes de la graine du générateur de nombres aléatoires utilisé pour générer le changement d'état de chaque site. Pour ces 1000 simulations, les temps de fusion  $\tau_{\text{MCC}}$  sont déterminés. Comme dans le chapitre 4, le temps de fusion  $\tau_{\text{MCC}}$  est défini comme le temps au bout duquel le nombre de sites liquides dans le système atteint la valeur  $N_L = 0,6N$ . Les encarts de la figure 5.1abcd montrent la densité de probabilité du temps de fusion  $\tau_{\text{MCC}}$  pour des simulations lancées à partir de quatre configurations initiales différentes, (a), (b), (c) et (d), contenant un nombre croissant de sites liquides. La configuration (a) contient  $N_L = 158$  sites liquides et la densité de probabilité associée est monomodale avec un pic centré sur une valeur élevée du temps de fusion d'environ 30 000 unités de temps. Cette valeur est identique à celle obtenue à partir d'une configuration initiale purement solide. La configuration (d) donne également lieu à une densité de probabilité du temps de fusion monomodale mais cette fois-ci, le pic est centré sur une valeur faible d'environ 10 unités de temps. Dans cette configuration initiale, le nombre de sites liquides est élevé et ils envahissent rapidement tout le système. Les configurations (b) et (c), quant à elles, sont associées à des densités de probabilité du temps de fusion bimodales, chaque pic étant centré sur les deux valeurs identifiées dans les deux distributions monomodales (a) et (d) précédemment citées. Ce résultat s'interprète facilement à l'aide de l'image d'une goutte de liquide initialement présente dans le système : le premier pic correspond aux cas où la goutte envahit rapidement tout le système, déclenchant sa fusion totale, et le second pic correspond au cas où la goutte se résorbe et où il faut attendre la nucléation d'une nouvelle goutte de liquide pour que la fusion du système ait finalement lieu. Si la goutte est trop petite et c'est le cas dans la configuration (a), elle n'envahit jamais le système et il faut toujours attendre la nucléation d'une goutte plus grosse pour observer la fusion. A l'inverse, si la goutte est trop grosse, comme dans la configuration (d), la fusion est toujours immédiatement observée. Une con-

figuration est déclarée critique quand la densité de probabilité du temps de fusion associée est bimodale et que l'aire sous les deux pics est égale. Cela correspond bien à l'idée que la goutte critique a une chance sur deux soit de s'étendre, soit de se résorber.

Le caractère bimodal de la densité de probabilité est équivalent à l'existence d'un plateau dans la fonction de répartition correspondante. Les fonctions de répartition du temps de fusion sont également montrées dans la figure 5.1abcd pour les quatre configurations initiales (a), (b), (c) et (d). Si la hauteur du plateau est égale à 0,5, la configuration initiale est déclarée critique. Cela fournit *a priori* un critère précis pour définir le caractère critique d'une configuration. Les fonctions de répartition du temps de fusion obtenues en MCC sont approchées par des lois de type Weibull comme dans le chapitre 4 :

$$W(\tau) = h \left[ 1 - \exp \left( - (\tau/\lambda_g)^{k_g} \right) \right] + (1 - h) \left[ 1 - \exp \left( - (\tau/\lambda_d)^{k_d} \right) \right], \quad (5.1)$$

où  $\lambda_g$ ,  $k_g$ ,  $\lambda_d$ , et  $k_d$  sont des paramètres ajustables et où  $h$  est la hauteur du plateau de la fonction de répartition du temps de fusion [89]. La moyenne de chaque pic est égale à  $\lambda_i \Gamma(1 + 1/k_i)$ , où  $i$  représente l'indice  $g$  ou  $d$  pour gauche et droite.

Ainsi, le modèle de Monte-Carlo cinétique reproduit correctement l'idée intuitive selon laquelle une goutte critique peut s'étendre ou se résorber avec la même probabilité. La prise en compte de la nature liquide ou solide des premiers voisins suffit à retrouver le comportement d'une goutte critique et à modéliser des temps d'attente qui ne suivent pas forcément une loi de Poisson. Avant d'étudier plus avant les propriétés de la goutte critique telle qu'elle est définie dans les simulations de MCC, il est nécessaire de donner également un sens à la notion de configuration critique dans les simulations de dynamique moléculaire.

## 1.2 Simulations de dynamique moléculaire

Pour adapter à la dynamique moléculaire le critère sur le caractère critique d'une configuration établi à l'aide du modèle de MCC, il est nécessaire de lui donner un sens plus microscopique, c'est-à-dire de prendre en compte la position et la vitesse de chaque particule. Or, d'après la définition du paramètre d'ordre local de liaison défini dans l'équation (4.1), la nature, liquide ou solide, d'une particule ne dépend que des positions relatives de ses voisins et pas de leur vitesse. Une configuration microscopique critique pourrait donc se définir comme une configuration spatiale qui aurait une chance sur deux de déclencher la fusion immédiate du système ou son maintien dans l'état métastable solide, en fonction des vitesses des différentes

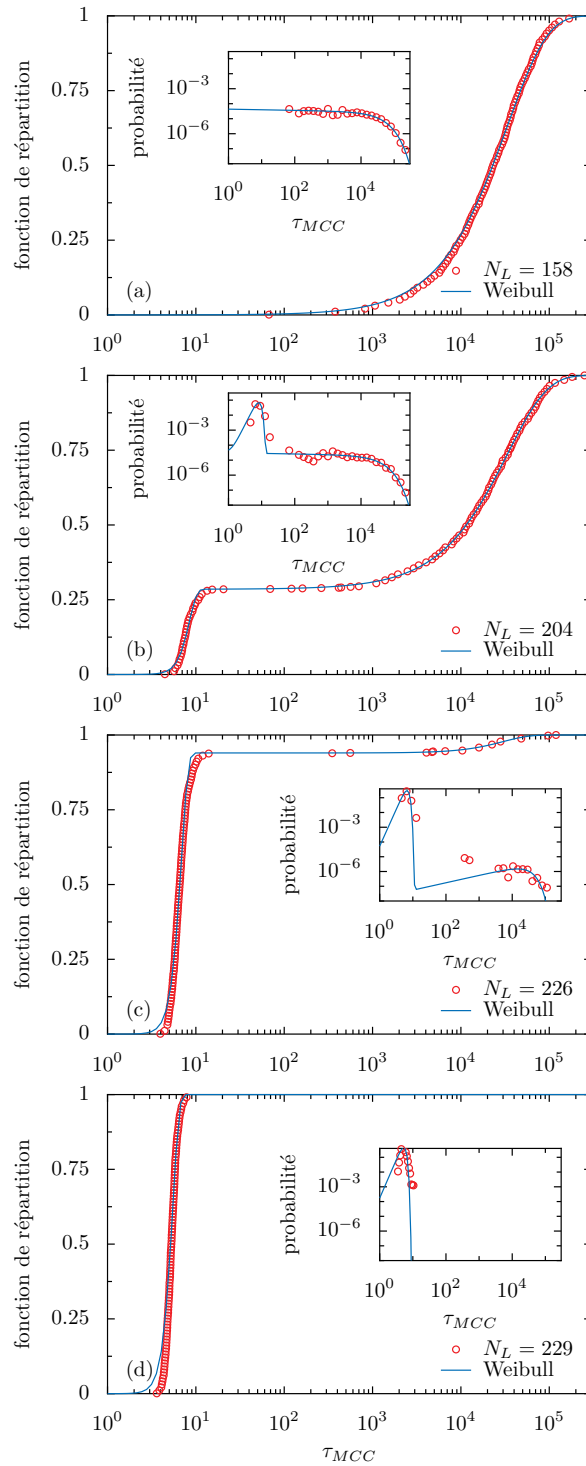


FIGURE 5.1 – (a) Fonction de répartition du temps de fusion  $\tau_{MCC}$  déduit des simulations de Monte-Carlo cinétique (cercles) pour une configuration initiale de sites associée à un nombre donné de sites liquides  $N_L = 158$  et pour différentes graines du générateur de nombres aléatoires. Le nombre total de sites est  $N = 1728$  et les paramètres prennent les valeurs suivantes :  $n_l = 7$ ,  $n_s = 8$ ,  $l_0 = 1$ ,  $l_{12} = 24$ ,  $s_0 = 0,6$  et  $s_{12} = 11$ . La ligne continue représente la distribution de Weibull qui correspond le mieux aux résultats de MCC. L’encart donne la densité de probabilité correspondante pour les simulations de MCC (cercles) et la dérivée de la distribution de Weibull (ligne continue). (b) Même légende qu’en (a) pour  $N_L = 204$ . (c) Même légende qu’en (a) pour  $N_L = 226$ . (d) Même légende qu’en (a) pour  $N_L = 229$ .

	$h$	$\lambda_l$	$k_l$	$\lambda_r$	$k_r$
(a)	0,12	27,4	1,8	24800	1,02
(b)	0,60	16,8	2,1	24600	1,06
(c)	0,88	13,4	2,05	24100	1,09

TABLE 5.1 – Valeurs de la hauteur  $h$  du plateau et des paramètres  $\lambda_l$ ,  $k_l$ ,  $\lambda_r$ ,  $k_r$  des fonctions de répartition du temps de fusion données dans la figure 5.3abc pour les trois différentes configurations spatiales (a), (b), (c). Les valeurs des paramètres  $\lambda_l$ ,  $k_l$ ,  $\lambda_r$ ,  $k_r$  sont obtenus en approchant la fonction de répartition du temps de fusion obtenue dans les simulations de dynamique moléculaire par une loi de type Weibull. Les valeurs sont données avec une incertitude de 1 sur le dernier chiffre significatif.

particules. Pour identifier une telle configuration spatiale, une procédure proche de celle utilisée en MCC est suivie.

Une première simulation de référence est lancée à partir d'une configuration initiale où les particules sont positionnées sur un réseau cristallin parfait et jusqu'à ce que l'ordre soit rompu c'est-à-dire que le nombre de particules déclarées liquides atteigne la valeur  $N_L = 0,6N$ . Lors de cette simulation de référence, la fusion se produit au temps  $\tau_{MD}^1$ . Les positions de chaque particule sont enregistrées régulièrement avant cette date. Puis, à partir de quelques unes des configurations spatiales enregistrées peu de temps avant  $\tau_{MD}^1$ , un millier de simulations sont relancées avec des vitesses différentes pour les particules. Les vitesses sont choisies aléatoirement dans la distribution normale centrée réduite imposée initialement et conservée au cours du temps, y compris dans l'état métastable comme le montre la figure 5.2. Pour chaque nouvelle simulation, le temps nécessaire pour que le nombre de particules liquides atteigne la valeur  $N_L = 0,6N$  est déterminé. Comme ce type de procédure nécessite de nombreuses simulations de dynamique moléculaire, coûteuses en temps de calcul, ces dernières ont été menées sur un système de plus petite taille  $N = 1728$  particules. Les fonctions de répartition du temps de fusion sont tracées sur la figure 5.3abc pour trois configurations spatiales (a), (b) et (c) respectivement obtenues aux trois temps  $t_a = \tau_{MD}^1 - 15$ ,  $t_b = \tau_{MD}^1 - 10$  et  $t_c = \tau_{MD}^1 - 5$  avant que la fusion ne survienne dans la première simulation. Comme dans les simulations de Monte-Carlo cinétique, un plateau est observé et les fonctions de répartition sont assimilées à une loi de type de Weibull donnée par l'équation (5.1). Les valeurs des paramètres  $\lambda_g$ ,  $k_g$ ,  $\lambda_d$ , et  $k_d$  et la hauteur  $h$  du plateau de la fonction de répartition du temps de fusion correspondant aux différentes configurations initiales (a), (b) et (c) sont indiquées dans le tableau 5.1.

La densité de probabilité du temps de fusion possède deux pics, le pic de gauche est étroit, centré sur un temps de fusion court donné par  $\lambda_l \Gamma(1 + 1/k_l)$  d'après

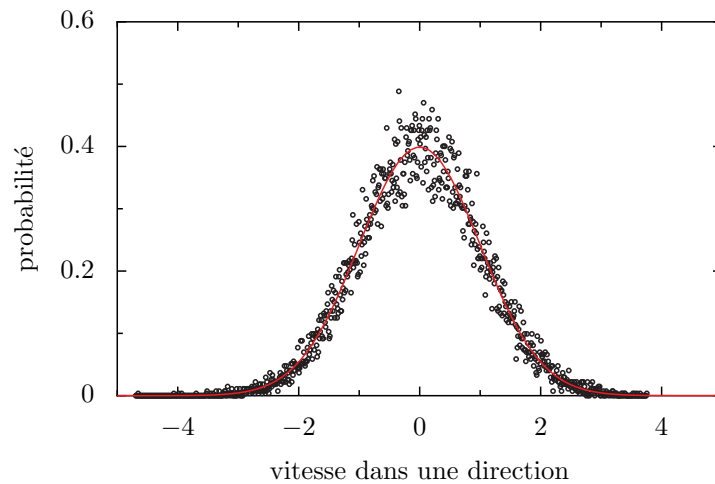


FIGURE 5.2 – Densité de probabilité d’une composante de la vitesse d’une particule dans le solide métastable déduite de la dynamique moléculaire (cercles). Le nombre total de particules est  $N = 1728$  et la fraction volumique est  $\phi = 0,499$ . La vitesse d’une particule est échantillonnée toutes les unités de temps pendant une simulation de 25 000 unités de temps. La courbe continue est la distribution gaussienne de moyenne nulle et d’écart-type unité.

l’ajustement avec une distribution de Weibull, et le pic de droite est plus large, centré sur un temps d’attente long donné par  $\lambda_r \Gamma(1 + 1/k_r)$ , où  $\Gamma$  est la fonction gamma. L’ensemble des configurations associées à des vitesses de particules différentes peut donc être divisé en deux sous-ensembles associés à des comportements différents. Le premier sous-ensemble est constitué des vitesses initiales qui conduisent à des temps de fusion courts. Le deuxième sous-ensemble, bien qu’associé à des positions identiques des particules, correspond à des vitesses qui détruisent la goutte critique et induisent un comportement équivalent à celui observé pour une condition initiale ne contenant que des particules solides.

Les deux pics présents dans la densité de probabilité du temps de fusion peuvent être comparés de façon un peu plus détaillée pour les différentes configurations initiales (a), (b) et (c). Pour cela, les trois densités de probabilité du temps de fusion sont tracées sur le même graphique pour les trois configurations initiales (a), (b) et (c) dans la figure 5.4. La valeur moyenne du pic de gauche, correspondant à une fusion rapide, diminue et passe de 24,4 à 11,9, quand on passe de la configuration (a) à la configuration (c). Qualitativement, cela se comprend bien car, pour des configurations initiales de vitesses conduisant rapidement à la fusion, une condition initiale contenant un plus grand nombre de particules liquides induit un temps moyen de fusion plus court. Le pic de droite, quant à lui, est quasiment insensible au nombre de particules liquides dans la configuration initiale. La valeur moyenne du temps



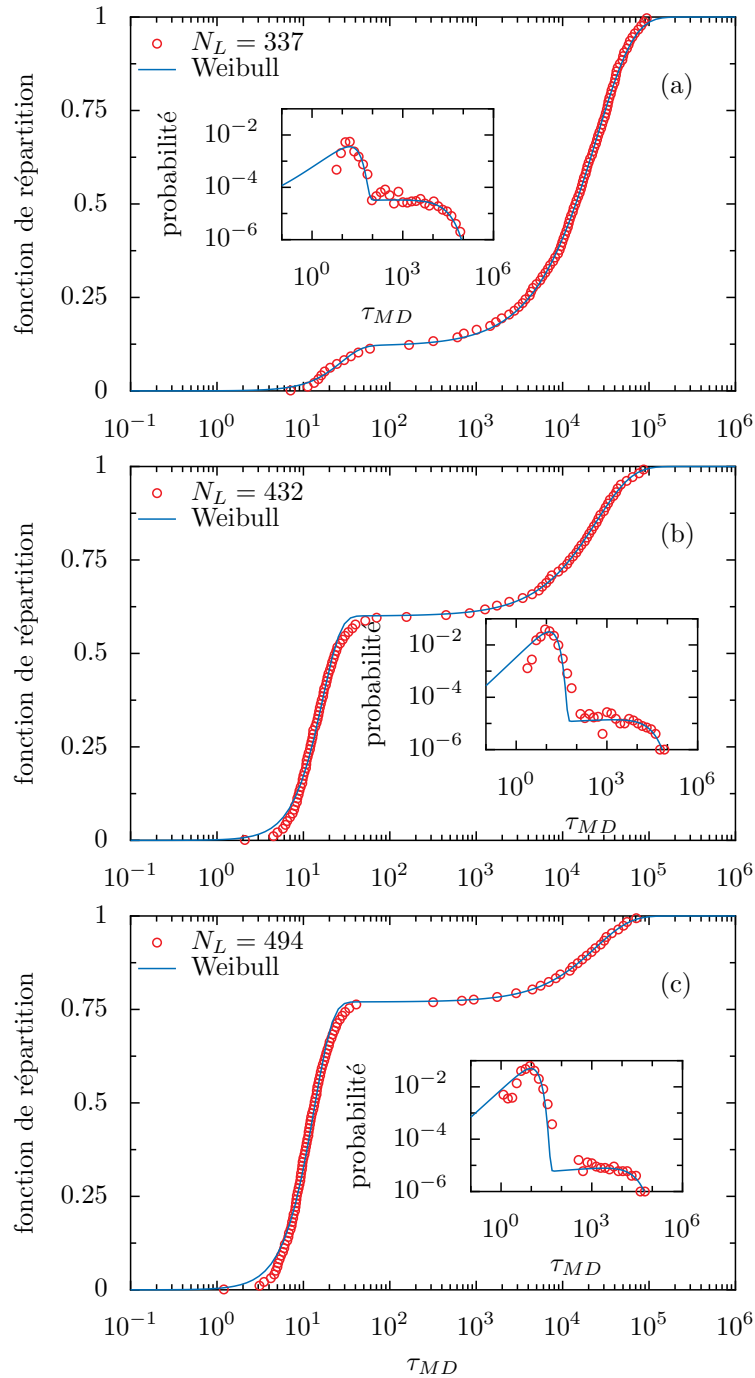


FIGURE 5.3 – (a) Fonction de répartition du temps de fusion  $\tau_{MD}$  déduite des simulations de dynamique moléculaire (cercles) pour des configurations initiales avec un nombre initial  $N_L = 337$  de particules liquides, les mêmes positions mais des vitesses de particules différentes. Le nombre total de particules est  $N = 1728$  et la fraction volumique est  $\phi = 0,499$ . La ligne continue représente la distribution de Weibull correspondant le mieux aux résultats des simulations de dynamique moléculaire. L'encart donne la densité de probabilité correspondante pour les simulations de dynamique moléculaire (cercles) et la dérivée de la distribution de Weibull (ligne continue). (b) Même légende qu'en (a) pour un choix différent des positions initiales des particules et pour  $N_L = 432$ . (c) Même légende qu'en (b) pour  $N_L = 494$ .

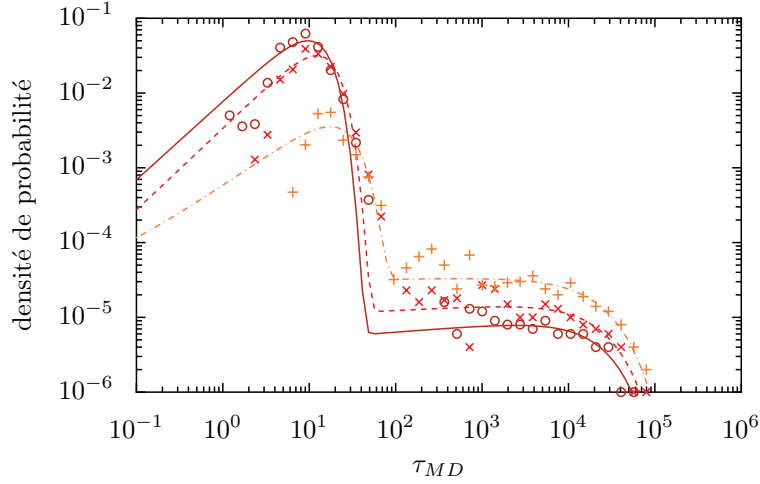


FIGURE 5.4 – Densité de probabilité du temps de fusion  $\tau_{MD}$  déduite de simulations de dynamique moléculaire (symboles) pour les trois configurations spatiales différentes de la figure 5.3. Les plus orange correspondent à la configuration (a). La ligne de même couleur, constituée de points et de tirets, correspond à la densité de probabilité de type Weibull la plus proche. De même, les croix rouges ainsi que la ligne de même couleur constituée de tirets sont associées à la configuration (b) et les cercles marron ainsi que la ligne continue de même couleur sont associés à la configuration (c).

de fusion, pour les trois configurations initiales différentes, vaut toujours environ  $\langle \tau_{MD} \rangle = \lambda_r \Gamma(1 + 1/k_r) \sim 27000$ , ce qui est très proche de la valeur trouvée pour une condition initiale ne contenant que des particules solides. Cela se comprend bien aussi car, le pic associé aux valeurs élevées du temps de fusion correspond au cas où la goutte se résorbe et où c'est une nouvelle goutte de liquide qui cause la fusion. Le nombre de particules liquides présentes dans la goutte initiale a donc peu d'influence sur le temps de fusion final, qui dépend de la nucléation d'une autre goutte.

Comme dans les résultats de Monte-Carlo cinétique, la bimodalité de la densité de probabilité du temps de fusion est équivalente à l'existence d'un plateau dans la fonction de répartition. Ainsi, une configuration critique en dynamique moléculaire peut également être définie comme une configuration spatiale conduisant à une fonction de répartition du temps de fusion possédant un plateau de hauteur 0,5.

Pour les paramètres choisis et parmi les configurations spatiales utilisées pour obtenir la figure 5.3, la configuration (b) est celle dont la fonction de répartition du temps de fusion possède le plateau le plus proche de 0,5. Typiquement, cette configuration spatiale, dont une représentation est donnée dans la figure 5.5, peut être qualifiée de critique. Les particules représentées en blanc sur la figure 5.5 sont connectées à au moins sept voisins et sont considérées comme solides d'après la

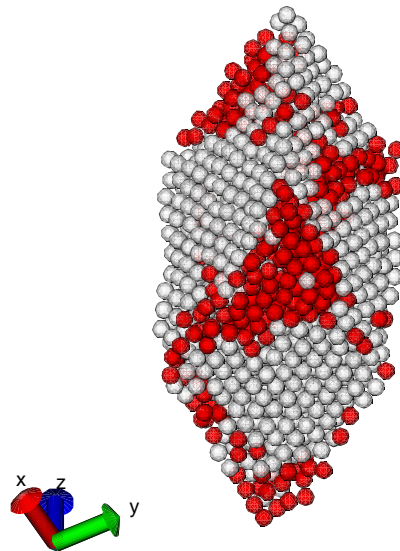


FIGURE 5.5 – Configuration spatiale initiale utilisée pour obtenir la figure 5.3b. Les particules blanches sont solides et les particules rouges sont liquides.

définition du paramètre d'ordre local de liaison. L'ordre spatial au sein des particules blanches est clairement visible. Au contraire, les particules liquides, représentées en rouge, apparaissent désordonnées. En tenant compte des conditions aux bords périodiques, presque toutes les particules liquides sont directement voisines. Cela crée une goutte critique d'environ 400 particules liquides et de forme complexe.

En résumé, dans ce paragraphe, la notion de goutte critique provenant de la théorie classique de nucléation s'est vue donnée un sens microscopique, à la fois dans les simulations de MCC et de dynamique moléculaire. Dans les deux types de simulations, une configuration critique peut être définie comme une configuration spatiale produisant une fonction de répartition du temps de fusion possédant un plateau de hauteur égale à 0,5. Dans les simulations de dynamique moléculaire, la

goutte critique s'étend et cause la fusion du système si les vitesses des particules sont adaptées à cette goutte. Le cas échéant, les vitesses des particules entraînent la réduction de la goutte et le retour du système dans un état métastable solide. Les simulations de MCC sont capables de reproduire le comportement des différents ensembles de vitesses des particules simulées en dynamique moléculaire, simplement par le choix aléatoire du changement d'état de chaque site. Ainsi, les simulations de MCC sont beaucoup plus efficaces que les simulations de dynamique moléculaire pour décrire la nucléation et la croissance d'une goutte critique. C'est pourquoi, dans la suite, les propriétés de la goutte critique obtenue dans les simulations de MCC seront étudiées plus en détail.

## 2 Propriétés d'une goutte critique

Maintenant que le modèle de Monte-Carlo cinétique a été validé, du point de vue de l'existence d'une configuration critique, il est possible de mettre à profit son efficacité et son moindre coût en ressources informatiques pour explorer plus avant les caractéristiques de cette configuration.

### 2.1 Forme de la goutte et influence de gouttelettes sous-critiques

La procédure utilisée dans le paragraphe précédent pour générer des configurations critiques ne permet pas de contrôler la forme de l'amas de particules liquides présent dans cette configuration. Or, dans le cas de la cristallisation d'un ensemble de particules interagissant par un potentiel de Lennard-Jones, les simulations Monte-Carlo décrites dans la référence [127] et réalisées dans l'ensemble canonique, ont montré que la forme de l'amas solide critique était influencée par la température. Lorsque la température décroît, l'amas solide critique devient plus petit et plus anisotrope. Le modèle de Monte-Carlo cinétique, développé dans ce travail, permet de choisir librement la forme de la goutte initiale et donc d'étudier la propension de cette goutte à envahir le système en fonction de sa forme.

La figure 5.6 montre les distributions du temps d'attente  $\tau_{\text{MCC}}$  obtenue à partir de simulations de MCC pour deux gouttes initiales de forme sphérique et de deux tailles différentes. Dans un souci d'efficacité, les simulations sont stoppées au temps 2000, de façon à ce que le plateau soit observable mais sans qu'il soit nécessaire d'attendre que toutes les configurations aient donné lieu à la fusion. Qualitativement, le comportement est le même que pour une configuration initiale enregistrée juste

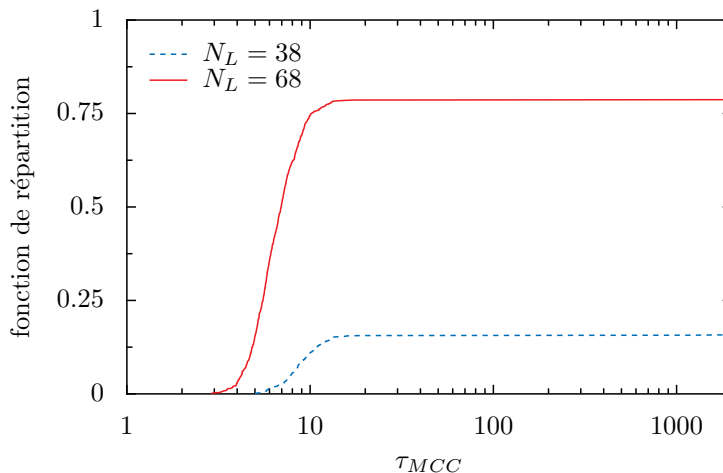


FIGURE 5.6 – Fonction de répartition du temps de fusion  $\tau_{MCC}$  déduite des simulations de Monte-Carlo cinétique à partir de deux configurations contenant une unique goutte sphérique de  $N_L = 38$  sites liquides (tirets) et  $N_L = 68$  sites liquides (ligne continue). Les autres paramètres sont donnés dans la légende de la figure 5.1a.

avant la fusion lors d'une première simulation de référence. Plus la goutte sphérique contient de sites liquides, plus le plateau dans la fonction de répartition du temps de fusion est élevé. À l'inverse, pour deux gouttes de taille donnée et de deux formes différentes, le modèle de Monte-Carlo cinétique est capable de déterminer la forme la plus adaptée à l'invasion rapide du système entier. Si la hauteur du plateau est élevée, c'est que la fusion a lieu rapidement dans la plupart des cas et que l'amas initial avait une forme propice à la fusion.

Afin d'étudier les capacités de la forme de l'amas initial à envahir le système entier, une sphère et différents parallélépipèdes, contenant quasiment le même nombre de sites liquides, sont générés. La sphère contient  $N_L = 68$  sites liquides et les différents parallélépipèdes contiennent tous  $N_L = 72$  sites liquides. Par analogie avec la référence [127], l'écart de la forme de l'amas initial à la forme sphérique est quantifié par le rapport du rayon maximum  $\lambda_{\max}$  et du rayon minimum  $\lambda_{\min}$  de l'ellipsoïde correspondant. Le rayon maximum (respectivement, minimum) est défini ici comme la valeur propre maximale (respectivement, minimale) du tenseur d'inertie associé à l'amas liquide initial :

$$I_{\alpha\beta} = \sum_{j=1}^{N_L} \left( \left( \sum_{\gamma} r_{j,\gamma}^2 \right) \delta_{\alpha\beta} - r_{j,\alpha} r_{j,\beta} \right), \quad (5.2)$$

où  $N_L$  est le nombre de sites liquides dans l'amas initial et  $r_{j,\alpha}$  est la position du site  $j$  dans la direction  $\alpha$  par rapport au centre de masse de la goutte. Le rapport

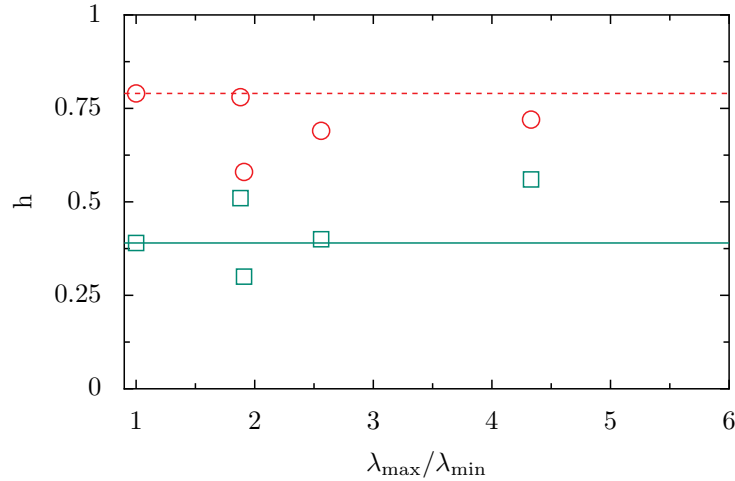


FIGURE 5.7 – Hauteur  $h$  du plateau de la fonction de répartition du temps de fusion  $\tau_{\text{MCC}}$  déduite des simulations de Monte-Carlo cinétique en fonction de l'anisotropie  $\lambda_{\max}/\lambda_{\min}$  de la goutte pour  $N = 1728$ ,  $l_0 = 1$ ,  $l_{12} = 24$ ,  $s_0 = 0,6$ ,  $s_{12} = 11$  et une goutte initiale de  $N_L = 72$  sites liquides. Les symboles carrés correspondent à  $n_l = 6$ ,  $n_s = 7$  et les cercles à  $n_l = 7$ ,  $n_s = 8$ . Les lignes donnent la hauteur du plateau de la fonction de répartition dans le cas d'une goutte sphérique pour  $n_l = 6$  et  $n_s = 7$  (trait plein) et pour  $n_l = 7$  et  $n_s = 8$  (tirets)

$\lambda_{\max}/\lambda_{\min}$  vaut 1 dans la sphère et atteint la valeur 4,3 dans le parallélépipède le plus allongé. Deux séries de résultats sont représentées sur la figure 5.7 pour deux jeux de valeurs de  $n_l$  et  $n_s$ . Contrairement à l'intuition et parmi les formes choisies, l'allongement de l'amas liquide initial, ne semble pas avoir d'influence sur la hauteur du plateau de la fonction de répartition du temps d'attente. Autrement dit, la forme de la goutte ne semble pas affecter sa capacité à envahir le système entier.

Cependant, les formes étudiées ici restent relativement compactes par rapport à la forme aléatoire que peut prendre l'amas liquide initial obtenu en enregistrant les configurations, précédant de peu la fusion, dans une première simulation. C'est par cette méthode que les premières configurations critiques, aboutissant aux fonctions de répartition du temps de fusion de la figure 5.1, ont été obtenues. Or, le nombre de sites liquides contenus dans une telle configuration critique est compris entre  $204 < N_L < 226$  d'après la figure 5.1. Par comparaison, pour les mêmes valeurs des paramètres dynamiques  $l_0$ ,  $l_{12}$ ,  $s_0$ ,  $s_{12}$ ,  $n_l$  et  $n_s$ , le nombre de sites liquides contenus dans un amas liquide initial de forme sphérique est compris entre  $38 < N_L < 68$ . Ceci est montré par les fonctions de répartition du temps de fusion de la figure 5.6 qui correspondent aux sphères de taille  $N_L = 38$  et  $N_L = 68$  et pour lesquelles la hauteur du plateau est soit inférieure, soit supérieure à 0,5. L'influence de la forme sur la capacité de l'amas liquide initial à envahir tout le système est ici manifeste :

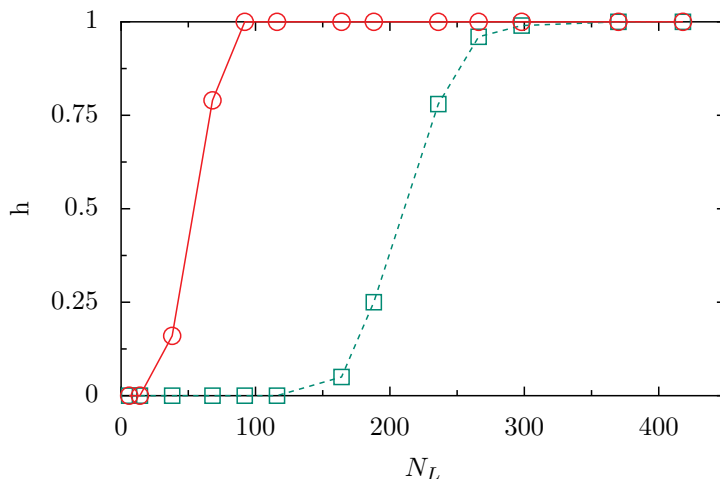


FIGURE 5.8 – Hauteur  $h$  du plateau de la fonction de répartition du temps de fusion déduite des simulations de Monte-Carlo cinétique en fonction du nombre  $N_L$  de sites liquides dans la configuration initiale contenant une unique goutte sphérique pour les paramètres suivants :  $n_l = 7$ ,  $n_s = 8$  (cercles, ligne continue),  $n_l = 6$ ,  $n_s = 6$  (carrés, tirets) et  $l_0 = 1$ ,  $l_{12} = 24$ ,  $s_0 = 0, 6$ ,  $s_{12} = 11$ .

pour obtenir une même hauteur de plateau  $h = 0,5$  une forme sphérique nécessite près de quatre fois moins de sites liquides qu'une forme aléatoire. Cet effet peut être interprété comme le fait que dans la configuration aléatoire, il n'y ait pas seulement une goutte critique mais également plusieurs gouttelettes sous-critiques qui gonflent le nombre de sites liquides dans la configuration sans augmenter sa capacité à envahir le système. Cependant, comme le système étudié est de petite taille, presque tous les sites liquides sont directement voisins et leur présence participe de la forme aléatoire de la goutte principale.

Indépendamment du fait que la configuration initiale contienne ou non des gouttelettes sous-critiques, la taille de la goutte critique trouvée est nettement inférieure à la valeur de l'état stationnaire instable prédit par le modèle de champ moyen introduit dans le chapitre 4. Pour les valeurs des paramètres données dans la légende de la figure 5.1 et compte tenu de l'équation (4.23), l'état stationnaire instable est évalué numériquement à 792, ce qui surestime sensiblement la taille de la goutte critique.

Enfin, pour une forme sphérique donnée, le nombre de sites liquides nécessaire dans la goutte initiale dépend fortement des valeurs des coefficients stœchiométriques limites  $n_l$  et  $n_s$ , choisis dans les simulations de Monte-Carlo cinétique. Ce fait est mis en évidence sur la figure 5.8 qui représente, pour deux jeux de valeurs de  $n_l$  et  $n_s$ , l'évolution de la hauteur  $h$  du plateau de la fonction de répartition du temps de fusion

en fonction du nombre  $N_L$  de particules liquides dans la goutte sphérique initiale. La dépendance de la taille de la goutte en fonction des coefficients stœchiométriques limites  $n_l$  et  $n_s$  est l'objet du paragraphe suivant.

## 2.2 Taille de la goutte critique en fonction des coefficients stœchiométriques frontières entre processus lents et rapides

Dans le chapitre 4, les résultats de dynamique moléculaire ont mis en évidence la forme sigmoïde de la variation des constantes de temps associées à la fusion ou à la solidification d'une particule en fonction du nombre de voisins liquides ou solides de cette particule. A partir des hauteurs des deux plateaux de chaque sigmoïde, il est facile d'attribuer une valeur aux quatre constantes cinétiques  $l_0$ ,  $l_{12}$ ,  $s_0$  et  $s_{12}$  du modèle. La transition entre les processus à dynamique lente et à dynamique rapide n'étant pas extrêmement brutale, il reste un certain arbitraire dans le choix des valeurs des paramètres  $n_l$  et  $n_s$  qui séparent les deux régimes. Le but de ce paragraphe est d'affiner la connaissance de l'effet du choix d'une valeur donnée de  $n_l$  et  $n_s$  sur les propriétés de la goutte critique.

Le coefficient stœchiométrique  $n_l$  correspond à la valeur frontière du nombre de voisins liquides d'un site solide qui sépare les processus de fusion à cinétique lente de ceux à cinétique rapide. Le paramètre  $n_s$  joue un rôle équivalent pour les processus de cristallisation d'un site liquide et le nombre de voisins solides qui l'entourent. L'ajustement des résultats de simulation de Monte-Carlo cinétique sur ceux de dynamique moléculaire conduit à différentes valeurs possibles pour les deux paramètres  $n_l$  et  $n_s$ , qui peuvent varier entre 5 et 9. Cependant, de trop grandes valeurs de la différence  $n_s - n_l$  introduisent une forte asymétrie entre fusion et cristallisation et seules des valeurs de  $n_l$  et  $n_s$  ne différant que d'une unité ont un sens vis-à-vis de l'analyse des propriétés de la goutte critique. En effet, la fonction de répartition du temps d'attente ne présente pas de plateau pour  $n_s - n_l \geq 2$ . Les simulations de Monte-Carlo cinétique conduisent alors, toujours, à la fusion immédiate, c'est-à-dire à une goutte critique extrêmement petite. Pour des valeurs constantes de  $n_s - n_l$ , la taille de la goutte critique déduite des simulations de MCC ne dépend pas sensiblement de la somme  $n_l + n_s$ . Plus précisément, pour  $n_s - n_l = 0$  et dans le domaine  $0 \leq n_l + n_s - 12 \leq 4$ , le nombre de sites liquides dans une goutte critique est trouvé égal à  $N_L \simeq 300 \pm 100$ . De façon analogue, pour  $n_s - n_l = 1$  et pour l'ensemble des valeurs obéissant à  $1 \leq n_l + n_s - 12 \leq 5$ , une goutte critique sphérique contient  $N_L \simeq 70 \pm 20$  sites liquides. Ces résultats sont rassemblés sous



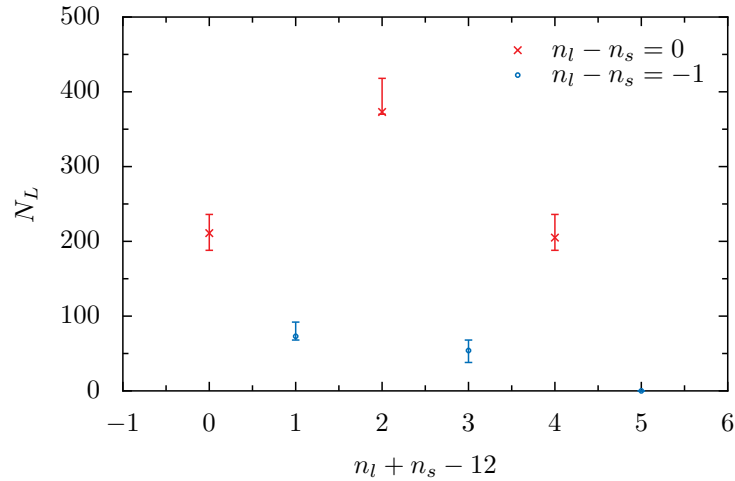


FIGURE 5.9 – Nombre de sites liquides dans une goutte sphérique critique en fonction de la somme  $n_l + n_s - 12$  pour deux valeurs de la différence  $n_s - n_l$ . Les croix (pour  $n_s - n_l = 0$ ) et les cercles (pour  $n_s - n_l = 1$ ) représentent le nombre de sites liquides qui seraient contenus dans une goutte sphérique associée à une fonction de répartition du temps de fusion possédant un plateau à 0,5 exactement, dans l’hypothèse simple d’une croissance linéaire entre la hauteur du plateau et le nombre de sites liquides dans la goutte sphérique initiale. Les barres encadrant les croix et les cercles correspondent aux nombres de sites liquides contenus dans les gouttes sphériques réelles de taille adaptée à la géométrie CFC du réseau utilisé dans les simulations MCC. La barre du bas correspond à la taille de la goutte sphérique associée à une fonction de répartition dont le plateau est directement inférieur à 0,5. La barre du haut est analogue pour un plateau directement supérieur à 0,5.

forme graphique dans la figure 5.9.

Pour différentes configurations initiales incluant celle donnée dans la figure 5.5, pour laquelle la fonction de répartition du temps de fusion possède un plateau de hauteur proche de 0,5, la dynamique moléculaire conduit à une goutte critique contenant  $N_L \simeq 400$  particules liquides. Bien sûr, dans le cas de la dynamique moléculaire, la forme de la goutte ne peut être contrôlée mais la comparaison des résultats de MCC avec ceux de dynamique moléculaire milite plutôt en faveur du choix symétrique  $n_l = n_s$ . Cependant, les coefficients stœchiométriques  $n_s$  et  $n_l$  étant des entiers, la détermination de la taille de la goutte critique par le modèle de MCC à six paramètres ne peut pas être rendue plus précise et elle se situe certainement entre 70 et 300 sites. Cet ordre de grandeur est en accord avec les 140 atomes obtenus dans des simulations de dynamique moléculaire d’un cristal d’atomes d’argon surchauffé [81]. Pour améliorer les performances des simulations de Monte-Carlo cinétique, les 26 constantes de temps obtenues en dynamique moléculaire pourrait être introduites. Mais, comme cela a déjà été remarqué dans le chapitre 4, cela limiterait le caractère

minimal du modèle.

### 2.3 Taille du système

Dans les simulations de dynamique moléculaire et comme montré dans le chapitre 4, le temps de fusion diminue beaucoup quand la taille du système augmente à fraction volumique constante. Dans les simulations de Monte-Carlo cinétique, le temps de fusion chute également quand la taille du système augmente, mais d'une manière différente, beaucoup plus aisément compréhensible. La comparaison de ces deux comportements du temps de fusion moyen avec la taille du système est l'objet de ce dernier paragraphe. Cette comparaison met à jour certaines caractéristiques du système, bien décrites dans les simulations de dynamique moléculaire et qui sont ignorées dans les simulations de Monte-Carlo cinétique.

La figure 5.10 donne les résultats de simulations de Monte-Carlo cinétique concernant le temps moyen de fusion pour différentes tailles du système,  $200 \leq N \leq 200\,000$ , et pour les mêmes valeurs des paramètres  $l_0$ ,  $l_{12}$ ,  $s_0$ ,  $s_{12}$ ,  $n_l$ , et  $n_s$ . Le temps de fusion moyen  $\langle \tau_{\text{MCC}} \rangle$  varie très nettement comme  $1/N$ . Ce résultat peut être aisément compris, une fois qu'il a été prouvé que la taille de la goutte critique était indépendante de la taille du système. Comme le montre le tableau 5.2, la hauteur du plateau de la fonction de répartition du temps de fusion associée à une goutte critique sphérique donnée reste remarquablement inchangée lorsque le nombre total de sites du réseau passe de  $N = 1\,728$  à  $N = 13\,824$ . De plus, ce résultat reste vrai pour différents choix des paramètres  $n_l$  et  $n_s$ . Compte tenu de la grande sensibilité de la hauteur  $h$  avec le nombre  $N_L$  de sites liquides de la goutte, les très petites variations de  $h$  avec  $N$  (moins de 3%) mettent en évidence une claire indépendance de la taille de la goutte critique vis-à-vis de la taille du système. Comme la taille de la goutte critique est la même quelle que soit la taille du système, la probabilité  $\mathcal{P}$  de nucléer une goutte critique est proportionnelle à la taille  $N$  du système. Il vient :

$$\mathcal{P} \sim N. \quad (5.3)$$

Par ailleurs, il faut faire l'hypothèse que la variable aléatoire correspondant à la nucléation d'une goutte critique suit une loi de Poisson c'est-à-dire que son temps d'attente, le temps de fusion, suit une loi exponentielle. Ceci est vérifié dans le cas d'une configuration initiale où toutes les particules sont solides en MCC, car, alors, la densité de probabilité du temps de fusion suit une loi de Weibull de paramètre  $k$  très proche de  $k = 1$ . C'est le cas, par exemple, sur la figure 5.1a. Puisque, dans ce cas, la variable aléatoire correspondant à la nucléation d'une goutte critique suit

une loi de Poisson, la probabilité de nucléer une goutte critique pendant l'intervalle de temps  $\Delta t$  est proportionnelle à cet intervalle de temps et s'écrit :

$$\mathcal{P} = \mu \Delta t, \quad (5.4)$$

où  $\mu$  est le paramètre de la loi de Poisson. De même, la valeur moyenne du temps d'attente avant la nucléation de cette goutte est donnée par le paramètre de la loi exponentielle correspondante et vaut :

$$\langle \tau_{\text{MCC}} \rangle = 1/\mu. \quad (5.5)$$

D'où, finalement :

$$\langle \tau_{\text{MCC}} \rangle = \frac{\Delta t}{\mathcal{P}}, \text{ d'après l'équation (5.4),} \quad (5.6)$$

$$\sim \frac{1}{N}, \text{ d'après l'équation (5.3).} \quad (5.7)$$

Ce résultat est parfois admis dans la littérature et utilisé pour s'affranchir des effets de taille finie en dynamique moléculaire [1].

Cependant, le temps moyen de fusion déduit des simulations de dynamique moléculaire présente un comportement bien différent, comme le montre la figure 5.10. La décroissance de  $\langle \tau_{\text{MD}} \rangle$  quand  $N$  augmente est bien plus rapide qu'en  $1/N$ . La différence majeure entre les simulations de dynamique moléculaire et de Monte-Carlo cinétique réside dans la nature des interactions entre voisins. Le modèle de MCC se contente des interactions entre plus proches voisins alors que la dynamique moléculaire contient potentiellement la description des interactions à longue portée. Un modèle qui n'introduit que des interactions entre plus proches voisins montre donc ici ses limites, même s'il a prouvé son intérêt dans la reproduction fidèle du caractère bimodal non trivial de la fonction de répartition du temps de fusion.

En conclusion, dans ce chapitre, les résultats du modèle de Monte-Carlo cinétique de la fusion homogène, fondé sur un ensemble de processus proche d'un mécanisme réactionnel, sont comparés à des simulations de dynamique moléculaire d'un cristal surchauffé de sphères dures. Comparé à la complexité des interactions entre particules en dynamique moléculaire, le modèle de Monte-Carlo cinétique apparaît comme un modèle minimal reposant sur des interactions entre proches voisins et sur un petit nombre de paramètres cinétiques. En dépit de sa simplicité, le modèle de Monte-Carlo cinétique offre une formulation microscopique et quantitative de no-

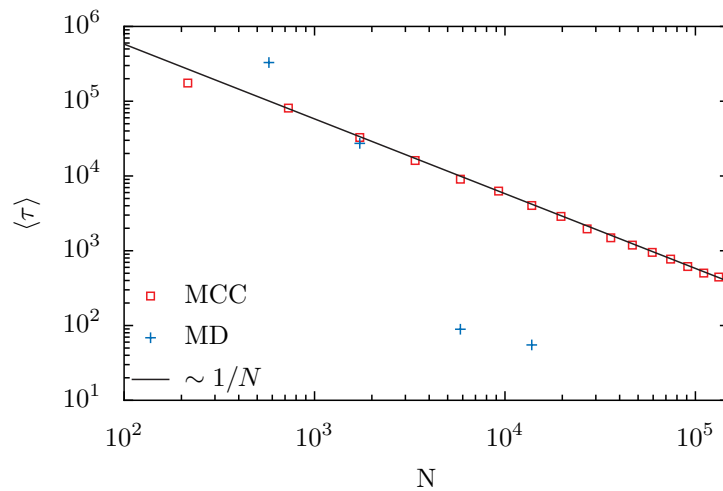


FIGURE 5.10 – Variations du temps de fusion  $\langle \tau \rangle$  avec le nombre total  $N$  de sites ou de particules. Tous les sites ou particules sont initialement solides. Les carrés donnent les résultats des simulations de Monte-Carlo cinétique (MCC) qui varient en  $1/N$  (ligne continue) pour les mêmes valeurs des paramètres que dans la figure 5.1a. Les plus donnent les résultats de dynamique moléculaire (MD) pour  $\phi = 0,499$ .

$n_l$	$n_s$	$N_L$	$h$ pour $N = 1728$	$h$ pour $N = 13824$
8	8	188	0,29	0,28
7	8	68	0,79	0,79
7	7	370	0,48	0,47
6	7	68	0,39	0,39
6	6	236	0,78	0,78

TABLE 5.2 – Valeurs de la hauteur  $h$  du plateau de la fonction de répartition du temps de fusion pour différentes valeurs des paramètres  $n_l$  et  $n_s$ , différentes tailles de goutte critique  $N_L$  et deux tailles de système  $N$ . La valeur des paramètres  $l_0, l_{12}, s_0, s_{12}$  est la même que dans la figure 5.1a.

tions classiques sur la fusion homogène, comme l'existence d'une goutte critique et sa dépendance en fonction de la taille du système. Les simulations de Monte-Carlo cinétique comme de dynamique moléculaire révèlent toutes deux le caractère bimodal de la distribution de probabilité du temps de fusion, lorsque la configuration initiale inclut une goutte critique. Ce résultat apporte une interprétation microscopique de la théorie classique de nucléation selon laquelle une goutte peut s'étendre ou régresser avec des probabilités proches. La hauteur du plateau de la fonction de répartition correspondante du temps de fusion fournit un critère sensible de la nature critique d'une goutte. En dynamique moléculaire, ce critère met en jeu non seulement les positions des particules mais aussi leurs vitesses.

L'efficacité de l'algorithme de Monte-Carlo cinétique et son moindre coût en temps de calculs sont utilisés pour explorer la notion de criticalité. Il ressort que le nombre de sites liquides dans une goutte critique est inférieur à 300. Une forme sphérique, compacte de la goutte critique semble être plus efficace qu'une forme aléatoire pour envahir le milieu. La taille de la goutte critique est indépendante de la taille du système et le temps de fusion moyen déduit des simulations de Monte-Carlo cinétique varie comme l'inverse de la taille  $N$  du système. Il s'agit là d'un résultat simple, parfois admis dans la littérature pour prendre en compte les effets de taille finie en dynamique moléculaire [1].

Fait intéressant, les simulations de dynamique moléculaire révèlent une décroissance bien plus rapide du temps de fusion moyen qu'en  $1/N$ . Ce comportement traduit l'importance des interactions à longue portée entre particules, non encore introduites dans le modèle de Monte-Carlo cinétique, qui ne fait intervenir, pour l'instant, que les interactions entre proches voisins.

Comme perspective, il serait souhaitable de considérer des constantes cinétiques dépendant du temps qui varieraient avec le nombre total instantané de sites liquides dans le système. Ceci permettrait d'introduire dans le modèle de Monte-Carlo cinétique une influence directe de l'état global du système sur la dynamique de chaque site et reviendrait à prendre en compte les interactions à longue portée de façon effective et efficace.

# Conclusion

Dans ce travail, qui vise à expliciter les étapes qui mènent d'un cristal parfait à l'équilibre à un système vitreux, des réponses à quelques problèmes spécifiques ont été apportées.

Dans le premier chapitre, l'intérêt s'est porté sur l'évolution des propriétés élastiques d'un cristal de sphères dures tridimensionnel observé uniquement en deux dimensions. Ce problème trouve son origine dans des études expérimentales où une couche d'un solide colloïdal est observée au microscope confocal de façon à en extraire les propriétés élastiques. Cependant, les résultats du chapitre 2 montrent que l'observation d'une couche dans un cristal colloïdal ne reflète pas parfaitement la relation de dispersion associée à ce cristal. Les fréquences propres  $\omega$ , qui évoluent comme  $\omega \sim K$ , où  $K$  est la norme d'un vecteur du réseau réciproque à trois dimensions, se comportent différemment à deux dimensions. Dans ce dernier cas,  $\omega$  évolue comme  $\sqrt{Q}$ , où  $Q$  est la norme d'un vecteur du réseau réciproque à deux dimensions. Cette différence de comportements entre les fluctuations du déplacement à deux et à trois dimensions est montrée analytiquement dans le chapitre 2, dans le cas d'un milieu isotrope effectif, ainsi que numériquement, à l'aide de simulations de dynamique moléculaire. La démarche analytique permet de préciser les informations concernant les constantes élastiques réelles du cristal de colloïdes tridimensionnel qui peuvent être déduites de son observation à deux dimensions seulement. Les simulations de dynamique moléculaire permettent de tester la validité de l'approche analytique et confirment que les constantes élastiques principales du cristal tridimensionnel peuvent être calculées à partir de l'observation des fluctuations à deux dimensions avec une précision de 5%.

Une fois que l'effet de la projection sur les propriétés élastiques d'un cristal a été explicité et afin de se rapprocher d'un système vitreux, du désordre peut être ajouté de façon contrôlée dans le système. Cela permet de réinvestir les outils développés dans le chapitre 2, pour étudier les propriétés élastiques de systèmes s'écartant légèrement du cristal parfait. C'est dans cette optique que deux types de systèmes différant du cristal parfait sont considérés dans le chapitre 3. Le premier

système étudié est un cristal de sphères dures dont les rayons sont polydisperses. La polydispersité est maintenue à une valeur inférieure à 5%, ce qui permet de conserver l'ordre cristallin dans le système et ce qui correspond aux polydispersités les plus faibles utilisées expérimentalement pour obtenir des solides colloïdaux. Or, il est montré dans le chapitre 3 que même une faible valeur de la polydispersité entraîne des modifications importantes des propriétés élastiques du système. Les constantes élastiques augmentent à fraction volumique constante. Ensuite, la densité de probabilité des états propres de la matrice de corrélation des déplacements dans l'espace de Fourier se resserre autour d'une valeur médiane de la fréquence propre  $\omega$ . Enfin, il est prouvé que les modes propres élastiques se localisent sur les particules dont la cage formée par leurs voisines est soit extrêmement petite, soit extrêmement grande. La question majeure qui voit le jour, suite à ces résultats, est : comment les modes localisés dus à la polydispersité en rayon se couplent-ils aux modes localisés observés dans les verres colloïdaux et qui semblent reliés aux zones de réarrangement dynamique également constatés dans les verres ?

Le deuxième système étudié dans le chapitre 3, correspond à un solide surchauffé. Un solide surchauffé est un état métastable, au même titre qu'un liquide surfondu ou même qu'un verre, mais qui conserve un ordre cristallin, si bien que ses propriétés élastiques peuvent facilement être comparées à celles d'un cristal à l'équilibre thermodynamique. Par ailleurs, les constantes élastiques du cristal métastable ont un intérêt particulier car il est possible que la rupture locale de stabilité mécanique dans le cristal métastable soit un mécanisme d'initiation de la fusion homogène. La méthode établie dans le chapitre 2 pour calculer les constantes élastiques d'un cristal peut être adaptée à l'étude des cristaux métastables. Il apparaît que les cristaux surchauffés sont stables d'un point de vue mécanique, mais que, dynamiquement, les particules changent régulièrement de positions de référence, ce qui n'est pas le cas dans un cristal à l'équilibre thermodynamique. Ces changements de position de référence sont à mettre en parallèle avec les phénomènes de vieillissement observés dans les verres.

La différence dynamique, mise en évidence dans le chapitre 3, est une des caractéristiques fondamentales des états métastables par rapport aux états à l'équilibre thermodynamique. C'est pourquoi, dans les chapitres 4 et 5, l'accent est mis sur l'étude de la dynamique de la fusion homogène. La transition entre l'état métastable solide et l'état d'équilibre, majoritairement liquide, observée dans les simulations de dynamique moléculaire est comparée à celle entre deux états stationnaires stables d'un système maintenu hors équilibre et ce, jusqu'à une échelle atomique. Plus précisément, la complexité de la dynamique de fusion telle qu'elle est observée dans les

simulations de dynamique moléculaire est réduite à la donnée de six paramètres dynamiques décrivant les processus de changements d'état d'une particule en fonction de la nature de ses voisins. Les constantes de temps de ces processus sont déduites des simulations de dynamique moléculaire. L'ensemble des processus considérés constitue un mécanisme réactionnel, qui sert à mettre en place une approche de champ moyen, macroscopique, capable de prédire le nombre de particules liquides dans les deux états. Le mécanisme réactionnel permet également de concevoir des simulations de Monte-Carlo cinétique qui reproduisent les fluctuations du nombre de particules liquides dans les deux états.

Dans le chapitre 5, la dynamique de la fusion homogène est étudiée plus finement à travers la notion de goutte critique, dans les simulations de dynamique moléculaire et dans celles de Monte-Carlo cinétique. La notion de goutte critique est apparue dans la théorie classique de la nucléation et peut s'adapter à l'évolution de n'importe quel état métastable. Elle est définie, microscopiquement, comme une configuration de particules pouvant engendrer la fusion du système ou son retour dans un état métastable solide avec la même probabilité. Dans les simulations de dynamique moléculaire, une configuration se définit par la donnée des positions et vitesses de toutes les particules. Une configuration critique est identifiée à une configuration spatiale entraînant une densité de probabilité du temps de fusion bimodale pour laquelle l'aire sous les deux pics est égale. La densité de probabilité est obtenue pour une même configuration spatiale en changeant les vitesses des particules. Les simulations de Monte-Carlo cinétique sont capables de reproduire la bimodalité du temps de fusion à partir des changements d'état stochastiques des particules sans recourir à la description, lourde, des vitesses et des positions des particules. Cependant, le modèle minimal de Monte-Carlo cinétique ne rend pas compte de toutes les propriétés de la dynamique de fusion. La dépendance du temps de fusion en fonction de la taille du système, par exemple, est plus complexe dans les simulations de dynamique moléculaire que dans les simulations de Monte-Carlo cinétique. Cela met à jour l'importance d'interactions à longue portée, négligées dans les simulations de Monte-Carlo cinétique, mais présentes dans les simulations de dynamique moléculaire.

En conclusion, dans ce travail, des modes élastiques localisés sont trouvés dans un cristal polydisperse à l'équilibre thermodynamique où aucun échange de particules n'est observé. Pourtant, dans les études publiées sur les verres colloïdaux, les modes localisés semblent reliés à des propriétés dynamiques du système, comme des réarrangements locaux des cages [136, 46, 26]. Mais, dans ces études, l'effet de la polydispersité sur l'existence des modes localisés ne peut être distingué des effets de



la dynamique sur ces mêmes modes. Par ailleurs, dans ce travail, il est prouvé que dans un cristal métastable monodisperse, des échanges dynamiques de particules ont lieu. Les cristaux métastables monodisperses constituent donc un système bien adapté à l'étude de la corrélation entre les modes élastiques localisés et les zones de réarrangement dynamique, qui permet de s'affranchir des effets de la polydispersité ou du désordre inhérent aux verres. Il serait très intéressant d'affirmer ou d'infirmier l'existence de tels modes élastiques localisés dans les cristaux surchauffés. Si de tels modes existent et correspondent à des valeurs faibles de la fréquence  $\omega$ , ils cautionnent l'hypothèse selon laquelle le mécanisme de la fusion homogène impliquerait des zones molles localement instables d'un point de vue mécanique. Dans une perspective plus générale encore, si de tels modes existent et causent des réarrangements dynamiques, il serait utile d'étudier comment ils influencent la carte des modes localisés après que le réarrangement a eu lieu et comment leur nombre évolue avec le temps jusqu'à l'état d'équilibre liquide final. Le but ultime serait d'intégrer l'existence de modes élastiques localisés et leur évolution temporelle dans une simulation de Monte-Carlo cinétique pour éprouver complètement l'hypothèse d'un mécanisme de la fusion fondé sur des modes mous.

# Bibliographie

- [1] D. Alfè, C. Cazorla et M. J. Gillan, *J. Chem. Phys.* **135**, 024102 (2011).
- [2] B. J. Alder et T. E. Wainwright, *J. Chem. Phys.* **33**, 1439 (1960).
- [3] A. M. Alsayed, M. F. Islam, J. Zhang, P. J. Collings et A. G. Yodh, *Science* **309**, 1207 (2005).
- [4] N. W. Ashcroft et N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Saunders College, Philadelphie, 1976).
- [5] X.-M. Bai et M. Li, *J. Chem. Phys.* **122**, 224510 (2005).
- [6] X.-M. Bai et M. Li, *Phys. Rev. B* **72**, 052108 (2005).
- [7] X.-M. Bai et M. Li, *Phys. Rev. B* **77**, 134109 (2008).
- [8] P. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **107**, 188 (1997).
- [9] P. Bartlett, *Molecular Physics* **97**, 685 (1999).
- [10] P. Bartlett et P. B. Warren, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1979 (1999).
- [11] J. Baumgartl, J. Dietrich, J. Dobnikar C. Bechinger et H. H. von Grünberg, *Soft Matter* **4**, 2199 (2008).
- [12] R. J. Bell et P. Dean, *Discuss. Faraday Soc.* **50**, 55 (1970).
- [13] A. B. Belonoshko, N. V. Skorodumova, A. Rosengren et B. Johansson, *Phys. Rev. B* **73**, 012201 (2006).
- [14] E. P. Bernard, W. Krauth et D. B. Wilson, *Phys. Rev. E* **80**, 056704 (2009).
- [15] A. Bodapti, P. K. Schelling, S. R. Phillpot et P. Keblinski, *Phys. Rev. B* **74**, 245207 (2006).
- [16] P. G. Bolhuis et D. A. Kofke, *Phys. Rev. E* **54**, 634 (1996).
- [17] M. Born, *J. Chem. Phys.* **7**, 591 (1939).
- [18] L. Brillouin, *Phys. Rev.* **54**, 916 (1938).
- [19] C. Brito et M. Wyart, arXiv cond-mat.soft 0804.2439v2 (2008).
- [20] R. E. Burkard et E. Cela, *Linear Assignment Problems and Extensions* (1998).

- [21] T. Çağın et J. Ray, Phys. Rev. B **38**, 7940 (1988).
- [22] P. M. Chaikin et T. C. Lubensky, *Solid State Physics* (HRW International Editions, Philadelphie, 1976).
- [23] C. Chakravarty, P. G. Debenedetti et F. H. Stillinger, J. Chem. Phys. **126**, 204508 (2007).
- [24] A. Chaudhuri, A. Kundu, D. Roy, A. Dhar, J. L. Lebowitz et H. Spohn, Phys. Rev. B **81**, 064301 (2010).
- [25] K. Chen, W. G. Ellenbroek, Z. Zhang, D. T. N. Chen, P. J. Yunker, S. Henkes, C. Brito, O. Dauchot, W. van Saarloos, A. J. Liu et A. G. Yodh, Phys. Rev. Lett. **105**, 025501 (2010).
- [26] K. Chen, M. L. Manning, P. J. Yunker, W. G. Ellenbroek, Z. Zhang, A. J. Liu et A. G. Yodh, Phys. Rev. Lett. **107**, 108301 (2011).
- [27] Z. Cheng, J. Zhu, W. B. Russel et P. M. Chaikin, Phys. Rev. Lett. **85**, 1460 (2000).
- [28] Z. Cheng, P. M. Chaikin, W. B. Russel, W. V. Meyer, J. Zhu, R. B. Rogers et R. H. Ottewill, Materials and Design **22**, 529 (2001).
- [29] A. W. Cooper, H. Perry, P. Harrowell et D. R. Reichman, Nature Phys. **4**, 711 (2008).
- [30] A. W. Cooper, H. Perry, P. Harrowell et D. R. Reichman, J. Chem. Phys. **131**, 194508 (2009).
- [31] S. G. Davison, J. D. Levine, R. L. Parker et D. C. Wallace, Solid State Physics **25**, 301 (1970).
- [32] F. Delogu, J. Phys. Chem. B **110**, 12645 (2006).
- [33] L. J. Dunne, J. N. Murrell et G. Manos, Chem. Phys. Lett **456**, 162 (2008).
- [34] O. Farago et Y. Kantor, Phys. Rev. E **61**, 2478 (2000).
- [35] H. J. Fecht et W. L. Johnson, Letters to Nature **334**, 50 (1988).
- [36] A. F. I. Fedorov, *Theory of Elastic Waves in Crystals* (Plenum Press, New York, 1968).
- [37] M. Forsblom et G. Grimvall, Phys. Rev. B **72**, 054107 (2005).
- [38] M. Forsblom et G. Grimvall, Nature materials **4**, 388 (2005).
- [39] D. Forster, *Hydrodynamics fluctuations, broken symmetry, and correlation functions* (Benjamin, Reading, 1975).
- [40] D. Frenkel et A. J. C. Ladd, Phys. Rev. Lett. **59**, 1169 (1987).

- [41] H. Gang, A. H. Krall, H. Z. Cummins et D. A. Weitz, *Phys. Rev. E* **59**, 715 (1999).
- [42] U. Gasser, *J. Phys. : Condens. Matter* **21**, 203101 (2009).
- [43] B. Gerkey, *A C implementation of the Hungarian Method* (<http://robotics.stanford.edu/~gerkey/tools/hungarian.html>, 2004).
- [44] A. Ghosh, R. Mari, V. Chikkadi, P. Schall, J. Kurchan et D. Bonn, *Soft Matter* **6**, 3082 (2010).
- [45] A. Ghosh, V. Chikkadi, P. Schall, J. Kurchan et D. Bonn, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 248305 (2010).
- [46] A. Ghosh, V. Chikkadi, P. Schall, J. Kurchan et D. Bonn, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 188303 (2011).
- [47] A. Ghosh, R. Mari, V. Chikkadi, P. Schall, A. C. Maggs et D. Bonn, *Physica A* **390**, 3061 (2011).
- [48] A. Ghosh, *Collective Vibrations and Soft Modes in Hard Sphere Colloids*, Thèse (University of Amsterdam, Amsterdam, 2011).
- [49] J. J. Gilvarry, *Phys. Rev.* **102**, 308 (1956).
- [50] J. Hafner et M. Krajčí, *Phys. Rev. B* **47**, 1084 (1993).
- [51] J. Hafner, M. Krajčí et M. Windisch, *J. Non-Cryst. Solids* **192**, 212 (1995).
- [52] R. B. Heady et J. W. Cahn, *J. Chem. Phys.* **58**, 896 (1973).
- [53] C. Janot, A. Magerl et B. Frick, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 871 (1993).
- [54] D. W. Heermann, W. Klein et D. Stauffer, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1262 (1982).
- [55] C. C. Huang et H. Xu, *Molecular Physics* **102**, 967 (2004).
- [56] A. J. Hurd, A. C. Clark, R. C. Mockler et W. J. O'Sullivan, *Phys. Rev. A* **26**, 2869 (1982).
- [57] W. G. Kranendonk et D. Frenkel, *Molecular Physics* **72**, 715 (1991).
- [58] R. Kurita et E. R. Weeks, *arXiv cond-mat.soft* 1112.1460v2 (2012).
- [59] W. G. Hoover et F. H. Ree, *J. Chem. Phys.* **49**, 3609 (1968).
- [60] W. G. Hoover, *Phys. Rev. A* **31**, 1695 (1985).
- [61] K. Huang, *Proc. Roy. Soc. London* **A203**, 178 (1950)
- [62] W. Humphrey, A. Dalke et K. Schulten, *J. Molec. Graphics* **14**, 33 (1996).
- [63] Z. Insepov, J. Rest, A. M. Yacout, A. Yu. Kuksin, G. E. Norman, V. V. Stegailov, S. V. Starikov, and A. V. Yanilkin, *J. Nucl. Mater.* **425**, 41 (2012).

- [64] D. Kaya, N. L. Green, C. E. Maloney et M. F. Islam, *Science* **329**, 656 (2010).
- [65] Z. H. Jin, P. Gumbsch, K. Lu et E. Ma, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 055703 (2001).
- [66] J. F. Joanny et P. G. de Gennes, *J. Chem. Phys.* **81**, 552 (1984).
- [67] P. Keim, G. Maret, U. Herz et H. H. von Grünberg, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 215504 (2004).
- [68] K. F. Kelton et A. L. Greer, *Phys. Rev. B* **38**, 10089 (1988).
- [69] W. Klein, T. Lookman, A. Saxena et D. M. Hatch, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 085701 (2002).
- [70] K. Koci, R. Ahuja et A. B. Belonoshko, *Comput. Mater. Sci.* **44**, 605 (2008).
- [71] R. E. Kunz et R. S. Berry, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 3987 (1993).
- [72] J.-M. L'Hermite, *Phys. Rev. E* **80**, 051602 (2009).
- [73] B. B. Laird et H. R. Schober, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 636 (1991).
- [74] L. D. Landau et E. M. Lifshitz, *Theory of elasticity* (Butterworth-Heinemann, Oxford, 1986).
- [75] J. S. Langer, *Ann. Phys.* **41**, 108 (1967).
- [76] C. A. Lemarchand, *J. Chem. Phys.* **136**, 234505 (2012).
- [77] C. A. Lemarchand, A. C. Maggs et M. Schindler, *Eur. Phys. Lett.* **97**, 48007 (2012).
- [78] J. Li, W. Cai, J. Chang et S. Yip, *NATO Science Series, III : Computer and Systems Science* **187**, 359 (2003).
- [79] F. A. Lindemann, *Phys. Z.* **11**, 609 (1910).
- [80] S.-N. Luo et T. J. Ahrens, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1836 (2003).
- [81] S.-N. Luo, L. Zheng, A. Strachan et D. C. Swift, *J. Chem. Phys.* **126**, 034505 (2007).
- [82] V. A. Mandelshtam, A. Frantsuzov et F. Calvo, *J. Phys. Chem. A* **110**, 5326 (2006).
- [83] W. van Meegen et S. M. Underwood, *Phys. Rev. E* **47**, 248 (1993).
- [84] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller et E. Teller, *J. Chem. Phys.* **21**, 1087 (1953).
- [85] A. Morawiec, *Phys. Status Solidi (b)* **184**, 313 (1994).
- [86] J. W. Narojczyk et K. W. Wojciechowski, *Materials Science-Poland* **26**, 1001 (2008).

- [87] T. Nogawa et N. Ito, Phys. Rev. E **82**, 021201 (2010).
- [88] A. N. Norris, J. Acoust. Soc. Am. **119**, 2114 (2006).
- [89] A. Papoulis et S. U. Pillai, *Probability, Random Variables and Stochastic Processes* (McGraw Hill, New York, 2002).
- [90] M. Parinello et A. Rahman, Phys. Rev. Lett. **45**, 1196 (1980).
- [91] M. Parinello et A. Rahman, J. Appl. Phys. **52**, 7182 (1981).
- [92] G. Parisi et F. Zamponi, Rev. Mod. Phys. **82**, 789 (2010).
- [93] U. R. Pedersen, N. P. Bailey, J. C. Dyre et T. B. Schrøder, arXiv cond-mat.mtrl-sci 0706.0813v2 (2007).
- [94] R. Peierls, *Surprises in theoretical Physics* (Princeton University Press, Princeton, 1979).
- [95] Y. Peng, Z.-R. Wang, A. M. Alsayed, A. G. Yodh et Y. Han, Phys. Rev. E **83**, 011404 (2011).
- [96] S.-E. Phan, W. B. Russel, J. Zhu et M. Chaikin, J. Chem. Phys. **108**, 9789 (1998).
- [97] V. Prasad, D. Semwogerere et E. R. Weeks, J. Phys. : Condens Matter **19**, 113102 (2007).
- [98] D. J. Priour, Jr, arXiv cond-mat.sci 1003.6131v1 (2010).
- [99] S. Pronk et D. Frenkel, Phys. Rev. Lett. **90**, 255501 (2003).
- [100] R. Radovitzky et M. Ortiz, Comput. Methods Appl. Mech. Engrg. **187**, 543 (2000).
- [101] D. C. Rapaport, *The art of molecular dynamics simulation* (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 2004).
- [102] A. M. Reilly et H. Briesen, J. Chem. Phys. **136**, 034704 (2012).
- [103] D. Reinke, H. Stark, H. H. von Grünberg, A. B. Schofield, G. Maret et U. Gasser, Phys. Rev. Lett. **98**, 038301 (2007).
- [104] H. Reiss et A. D. Hammerich, J. Phys. Chem. **90**, 6252 (1986)
- [105] M. D. Rintoul et S. Torquato, Phys. Rev. Lett. **77**, 4198 (1996).
- [106] J. J. Salacuse et G. Stell, J. Chem. Phys. **77**, 3714 (1982).
- [107] S. Sastry, T. M. Truskett, P. G. Debenedetti, S. Torquato et F. H. Stillinger, Molecular Physics **95**, 289 (1998).
- [108] M. Schindler et A. C. Maggs, Eur. Phys. J. E **34**, 115 (2011).

- [109] M. Schindler et A. C. Maggs, *Soft Matter* **8**, 3864 (2012).
- [110] Z. Schlögl, *Z. Phys.* **253**, 147 (1972).
- [111] T. P. Schulze, *Phys. Rev. E* **78**, 020601(R) (2008).
- [112] A. O. Schweiger, K. Barros et W. Klein, *Phys. Rev. E* **75**, 031102 (2007).
- [113] B. J. Siwick, J. R. Dwyer, R. E. Jordan et R. J. Dwayne Miller, *Science* **302**, 1382 (2003).
- [114] V. Stegailov, *Comput. Phys. Comm.* **169**, 247 (2005).
- [115] P. J. Steinhardt, D. R. Nelson et M. Ronchetti, *Phys. Rev. B* **28**, 784 (1983).
- [116] F. H. Jr. Stillinger et Z. W. Salsburg, *J. Chem. Phys.* **46**, 3962 (1967).
- [117] B. E. Sundquist et R. A. Oriani, *J. Chem. Phys.* **36**, 2604 (1962).
- [118] R. H. Swendsen et J.-S. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2607 (1986).
- [119] J. L. Tallon, *Letters to Nature* **342**, 658 (1989).
- [120] S. Toxvaerd, T. B. Schrøder et J. C. Dyre, arXiv cond-mat.soft 0712.0377v2 (2008).
- [121] D. Turnbull, *Solid State Phys.* **3**, 225 (1956).
- [122] M. Vellela et H. Qian, *J. R. Soc. Interface* **6**, 925 (2009).
- [123] C. Vidal et H. Lemarchand, *La réaction créatrice* (Hermann, Paris, 1988).
- [124] G. Wahström, *Phys. Rev. A* **44**, 3752 (1991).
- [125] D. C. Wallace, *Thermodynamics of Crystals* (Dover Publication, New York, 1998).
- [126] L. J. Walpole, *Proc. Roy. Soc. London* **391**, 149 (1984).
- [127] H. Wang, H. Gould et W. Klein, *Phys. Rev. E* **76**, 031604 (2007).
- [128] J. Wang, J. Li, S. Yip, S. Phillpot et D. Wolf, *Phys. Rev. B* **52**, 12627 (1995).
- [129] J. Wang, J. Li, S. Yip, D. Wolf et S. Phillpot, *Physica A* **240**, 396 (1997).
- [130] L. Wang et P. Clancy, *Surf. Sci.* **473**, 25 (2001).
- [131] J. Wedekind, G. Chkonia, J. Wölk, R. Strey et D. Reguera, *J. Chem. Phys.* **131**, 114506 (2009).
- [132] E. R. Weeks, J. C. Crocker, A. C. Levitt, A. Schofield et D. A. Weitz, *Science* **287**, 627 (2000).
- [133] R. Werner, *Eur. Phys. J. B* **43**, 47 (2005).
- [134] J. Westergren, S. Nordholm et A. Rosen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 136 (2003).

- [135] N. B. Wilding et P. Sollich, *J. Chem. Phys.* **133**, 224102 (2010).
- [136] A. Widmer-Cooper, H. Perry, P. Harrowell et D. R. Reichman, *Nature Physics* **4**, 711 (2008).
- [137] P. R. ten Wolde, M. J. Ruiz-Montero et D. Frenkel, *J. Chem. Phys.* **104**, 9932 (1996).
- [138] M. Yang et H. Ma, *Phys. Rev E* **78**, 011404 (2008).
- [139] W. M. Yang et E. W. Elcock, *Proc. Phys. Soc.* **89**, 735 (1966).
- [140] E. Zaccarelli, C. Valeriani, E. Sanz, W. C. K. Poon, M. E. Cates et P. N. Pusey, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 135704 (2009).
- [141] K. Zahn, A. Wille, G. Maret, S. Sengupta et P. Nielaba, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 155506 (2003).
- [142] <http://www.zeiss.de/LSM>